547 : 542

PREPARATYKA ORGANICZNA

Praca zbiorowa

pod redakcją
Komitetu Redakcyjnego

Przewodniczący:
prof. dr Wanda Polaczkowa
Członkowie:
mgr Teresa Bisanzowa, prof. dr Bolesław Bochwic, dr mgr inż. Jarosław Böhm, prof. mgr inż. Jerzy Ciechanowski, dr Maria Trenkner

WARSZAWA 1954

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Redaktor naukowy PWT
mgr inż. Stanisław Pietras

Praca ta jest pierwszą polską publikacją zbiorową z zakresu preparatyki organicznej. Składa się z części ogólnej obejmującej podstawy procesów fizykochemicznych, stosowanych w praktyce laboratoryjnej, zawiera opis podstawowych czynności i aparatury oraz podaje zasady bezpieczeństwa pracy.

Część szczegółowa obejmuje opisy typowych reakcji i zawiera 355 oryginalnych przepisów preparatywnych.

Książka przeznaczona jest dla studiujących chemię słuchaczy szkół wyższych oraz dla pracowników laboratoriów naukowych i przemysłowych.

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Redaktor techn: *D. Sikorski* Korektor techniczny: *M. Kłosowska* i *E. Tereszkiewicz*

PWT W-wa 1953. Wydanie 1. Nakł. 7.120 egz. Ark. wyd. 88,1 Ark. druk. 90.44 Format B5. Pap. druk. sat. kl. V. 60 g. 700×1000/16. Rękopis oddano do skład. 1. VII. 1953. Podpis. do druku 12. 12. 1953. Druk ukończono 30. 12. 1953. Symbol 71341/Ch. Cena zł 93,—

Zakłady Graficzne im. Marcina Kasprzaka w Poznaniu — Zam. 1345/53 — K-4-20619

Praca zbiorowa — Preparatyka organiczna

Ważniejsze błędy dostrzeżone w druku

Str.	Wiersz	Jest	Powinno być	Z czyjej winy
22	1 od góry	C.	345.	drukarnia
76	3 od dołu	$C'' = 0{,}13 = \frac{1}{R'_D + 1}$	$C'' = 0{,}13 = \frac{1}{R''_D + 1}\ 0{,}9$	drukarnia
96	21 od góry	normalnymi	normami	drukarnia
131	16 od góry	Bezwodny siarczan sodowy. Jest to obojętny środek suszący	Bezwodny siarczan magnezowy. Produkt ten jest jednym	korektor
189	3 od dołu	$7\,^{0}_{760}$	77^{0}_{760}	drukarnia
212	11 od góry	o- i p-toluenu	o- i p-chlorotoluenu	autor
233	6 od góry	p-Nitrotoluen	o-Nitrotoluen	korektor
233	1 od dołu	120—150 cm	120—180 cm	autor
242	13 od góry	(50—59% wyd. teor.)	(53—59% wyd. teor.)	korektor
246	8 od góry (równanie reakcji)	$(C_5H_5N \cdot HBr)_2Br_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}}$ 3,5-$Br_2C_5H_3N \cdot HBr$ + $+ 3\,C_5H_5N \cdot HBr + 3\,HBr$	$2(C_5H_5N \cdot HBr)_2Br_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}}$ 3,5-$Br_2C_5H_3N \cdot HBr$ + $+ 3\,C_5H_5N \cdot HBr + 2\,HBr$	autor
259	5 od góry	cieczką	cieczą	korektor
276	13 od dołu (w równaniu reakcji)	p-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH$	p-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_2$	drukarnia
288	25 od góry	Mienszutkl	Mienszutkin	drukarnia
291	4 od dołu	azotowego	azotawego	red. nauk.
303	3 od góry (w równaniu reakcji)	$\xrightarrow{ClSO_3}$	$\xrightarrow{ClSO_3H}$	red. nauk
305	7 od dołu	160 g (1,72 mola)	160 g (1,63 mola)	autor
309	4 od góry	z izotermem krystalizuje	z izotermem α krystalizuje	korektor
316	4 od góry	przez bezpośrednie aminowanie benzenu	przez bezpośrednie aminowanie i sulfonowanie benzenu	red. nauk
342	21 od dołu	8,6 g (ok. 0,1 mola)	8,5 g (ok. 0,065 mola)	autor
344	8 od góry	5 g (0,061 mola)	5 g (0,038 mola)	autor
370	5 od góry (w równaniu reakcji)	$\xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$	$\xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$	korektor
384	13 od góry (w równaniu reakcji)	$+ HCl_2$	$+ HCl$	korektor
390	5 od góry	270 g (1,54 mola)	270 g (2,13 mola)	autor
399	10 od dołu	krystalizację wody	krystalizację z wody	korektor
445	16 od góry	CH_3 \ $CHCH_2OH_3$ / C_2H_5	CH_3 \ $CH(OH)CH_2$ / C_2H_5	drukarnia
461	4 od góry (w równaniu reakcji)	$(C_2H_5O)_2POH + C_2H_5Cl + HCl$	$(C_2H_5O)_2POH + C_2H_5Cl + 2HCl$	autor
479	5 od dołu	J. Chem. Soc. 1922,	J. Chem. Soc. 1932,	korektor
514	15 od góry	$28{,}5^{0}_{760}$	$128{,}5^{0}_{760}$	drukarnia
531	Rys. 172	Rys. 172 odwrócić o 180°		drukarnia

Str.	Wiersz	Jest	Powinno być	Z czyjej winy
541	13 od dołu (w równaniu reakcji)	$\xrightarrow[As_2O_5]{NH_3}$	$\xrightarrow[As_2O_5]{NH_3}$	red. nauk.
545	15 od dołu	Z przesącza	Z przesączu	korektor
563	15 od góry	J. Chem. Soc. 79, 113 (1901)	J. Chem. Soc. 79, 1131 (1901)	korektor
623	12 od góry	nitrobenzenu	nitrozobenzenu	korektor
666	17 od góry	i dodaje 55 g	i dodaje 55 g	autor
671	1 od dołu	etylem	etylenu	drukarnia
677	9 od dołu	Ber. 31, 2612 (1899)]	Ber. 31, 2612 (1899)]	autor
684	5 od dołu	Dorodny	Dogodny	korektor
726	w równaniu reakcji	$\xrightarrow{-H_2O}$	$\xrightarrow{H_2O}$	drukarnia
751	4 od dołu	tręci	rtęci	korektor
767	5 od dołu	Ester etylowy kwasu dwuallilomalonowego	Kwas 5,5-dwuallilobarbiturowy	drukarnia
818	15 od dołu	mii sterydów.	grupy karbonylowej.	drukarnia
819	2 od góry	130 g	103 g	korektor
819	9 od góry	37,1 k	37,1 g	drukarnia
833	12 od dołu	80 g (0,5 mola)	80 g (1 mol)	autor
836	Odczynniki			
	4 od góry	Wanadan amonowy 0,2 g	Wanadan amonowy 0,1 g	autor
889	8 od góry	tzw. piankon	tzw. pinakon	drukarnia
889	w pierwszej reakcji od dołu (wzór środkowy)	$RR'HC-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$	$RR'HC-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R''$	drukarnia
896	Odczynniki	Wodorotlenek sodowy 24 g	Wodorotlenek sodowy 44 g	korektor
927	7 od góry	Chlorek magnezowy $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 86,5 ml	Chlorek magnezowy $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 86,5 g	korektor
946	w równaniu reakcji (pierwszej)	$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3$	$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4$	korektor
948	w równaniu reakcji	H_2SO_4	$\xrightarrow{H_2SO_4}$	drukarnia
974	14 od dołu	rozstawia się	rozwarstwia się	drukarnia
978	6 od góry	11,2 g (0,05 mola)	11,2 g (0,15 mola)	korektor
988	8 od dołu	benzulu	benzylu	drukarnia
1033	2 od dołu	Wydajność cykloheksanolu	Wydajność cykloheksanonu	korektor
1038	14 od góry	ok. 650 m	ok. 650 mm	korektor
1045	9 od dołu	150—125°	105—125°	korektor
1051	12 od dołu	na 100 gr wody, a temp.	na 100 g wody, a w tem.	korektor
1087	9 od dołu	Preparaty galonowe	Preparaty galenowe	korektor

AUTORZY

mgr inż. Zofia Bańkowska, mgr Ryszard Bartoszewicz, mgr Janusz Beer, mgr Konstanty Belniak, mgr inż. Czesław Bełżecki, mgr inż. Stanisław Benbenek, mgr Bolesław Bielawski, mgr Teresa Bisanzowa, dr Stanisław Bitny-Szlachto, prof. dr Bogusław Bobrański, prof. dr Bolesław Bochwic, dr Halina Bojarska-Dahlig, mgr inż. Edward Borowski, dr Jarosław Böhm, mgr Tadeusz Brzozowski, dr Mieczysław Bukała, prof. dr Stanisław Bursa, mgr inż Daniela Buza, mgr Anna Chodkowska, prof. kand. Anna Chrząszczewska, prof. inż. Jerzy Ciechanowski, mgr Jerzy Cieślak, mgr inż. Barbara Czupczyńska, dr Włodzimierz Dahlig, mgr inż. Jadwiga Deles, mgr inż. Daniela Dominiak, mgr inż. Mirosław Dziankowski, dr Zygmunt Eckstein, mgr Maria Filipska, mgr inż. Stanisław Galinowski, mgr inż. Przemysław Gluziński, mgr Jerzy Grochowski, mgr Stefania Janiszewska-Brożkowa, dr Wacław Kirkor, mgr inż. Mieczysław Kowalski, mgr inż. Danuta Kozłowska, mgr inż. Stanisław Krzyżanowski, dr Janusz Kulesza, prof. dr Wiktor Lampe, mgr inż. Jerzy Lange, prof. inż. Zygmunt Ledóchowski, mgr inż. Mirosław Leplawy, mgr inż. Stanisław Lewak, mgr inż. Bogdan Liberek, mgr inż. Janusz Majewski, mgr inż. Marek Maławski, mgr inż. Juliusz Malicki, prof. dr Stanisław Malinowski, mgr inż. Mirosław Marcinkowski, prof. dr Jan Michalski, mgr Wanda Miecznikowska-Stolarczyk, mgr Leokadia Mizgier, mgr Halina Niebojewska, mgr Danuta Nesterukowa, dr Kazimierz Okoń, mgr Bohdan Oprządek, dr Andrzej Orszàgh, prof. dr Edwin Płażek, dr Stanisław Porejko, mgr inż. Natalia Porowska, prof. dr Stanisław Prebendowski, mgr inż. Róża Przytycka, prof. inż. Tadeusz Rabek, dr Marian Russocki, mgr inż. Andrzej Sacha, prof. dr Józef Sawlewicz, dr Barbara Skowrońska-Serafinowa, mgr Romuald Skowroński, dr Zofia Skrowaczewska, mgr Jadwiga Smolińska, mgr inż. Wiesław Sobótka, prof. dr Jan Supniewski, mgr inż. Jerzy Sznajder, dr Jerzy Szychliński, mgr inż. Tadeusz Talik, mgr Zofia Talikowa, mgr inż. Jerzy Tomaszewski, dr Maria Trenkner, mgr Edward Treszczanowicz, mgr inż. Wojciech Tuszko, mgr inż. Jerzy Urbański, dr Józefa Wąsowska, mgr inż. Henryk Weyna, mgr inż. Zygmunt Wirpsza, mgr Jerzy Wolf, dr Jerzy Woliński, mgr inż. Jerzy Wróbel, prof. dr Witold Zacharewicz, mgr Jerzy Zwierzchowski, mgr inż. Dominik Żelazko, mgr Zofia Żmudzka.

SKRÓTY I SYMBOLE

Ar — rodnik aromatyczny
bezw. — bezwodny
ch. cz. — chemicznie czysty
cz. — część
d — gęstość
D,L — racemat
e — elektron
g-atom — gramoatom
kryst. — krystaliczny
(l. c.) — loco citato
lod. — lodowaty (kwas octowy)
nasyc. — nasycony
proc. — procentowy
R — rodnik alifatyczny
rozc. — rozcieńczony
stęż. — stężony
stęż. kwas siarkowy — kwas siarkowy, $d = 1{,}84$
stęż. kwas solny — kwas solny, $d = 1{,}19$
sym. — symetryczny
techn. — techniczny
tt. — temperatura topnienia
tw. — temperatura wrzenia
tw. 193^{0}_{16} — temperatura wrzenia 193°C pod ciśnieniem 16 mm Hg
wyd. teor. — wydajność teoretyczna
X — chlorowiec
° lub °C — stopnie Celsjusza
(*1,2,...*) — odnośniki do uwag

U w a g a. W książce niniejszej stosuje się jeszcze dawne oznaczenia stopnia czystości odczynników. Oznaczenia stopnia czystości odczynnjków chemicznych uległy zmianie. Według normy PN/C-01060 rozróżnia się 3 stopnie czystości:

1. chemicznie czysty (ch. cz.),
2. czysty do analizy (cz. d. a.),
3. czysty (cz),

które odpowiadają następującym oznaczeniom:

1. (brak odpowiednika),
2. pro analisi (p. a.),
3. chemicznie czysty (ch. cz.).

SPIS TREŚCI

Przedmowa 23

Część ogólna

I. Teoretyczne podstawy czynności laboratoryjnych

I A. Najważniejsze podstawy fizykochemiczne

Reguła faz 27
Destylacja 29
Proces parowania 29
Zależność prężności pary nasyconej od temperatury 30
Przegrzanie cieczy 32
Destylacja mieszanin 33
Destylacja cieczy nie mieszających się z sobą 39
Destylacja frakcyjna. Rektyfikacja 39
Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem 40
Destylacja z parą wodną 40
Destylacja cząsteczkowa 41
Krystalizacja 42
Topnienie i krzepnięcie 42
Krystalizacja mieszanin 43
Wykresy współistnienia faz ciekłej i stałej dla mieszanin dwuskładnikowych 51
Badanie przebiegu krzepnięcia, czyli analiza termiczna 52
Krystalizacja frakcyjna 53
Sublimacja 54
Działanie środków suszących 55
Ekstrakcja 57
Prawo podziału trzeciego składnika 57
Absorpcja 59
Adsorpcja 60
Adsorpcja gazów i par 60
Adsorpcja z ciekłych roztworów 63
Selektywna adsorpcja. Chromatografia 65

I B. Teoretyczne podstawy różnych rodzajów destylacji stosowanych w praktyce laboratoryjnej

Destylacja zwykła 69
Równanie Rayleigha 69
Destylacja z parą wodną 70
Destylacja frakcyjna 71
Destylacja nieciągła mieszanin dwuskładnikowych 73

I C. Specjalne metody rozdzielania substancji organicznych

Azeotropia. Pojęcie zasięgu 79
Układy poliazeotropowe 81
Zastosowanie azeotropii do rozdzielania substancji organicznych 82
Krystalizacja. Uwagi wstępne 85
Budowa krystaliczna związków organicznych 85
Reguły zastępowania 86
Układy trójskładnikowe. Eutektyki doskonałe 88

II A. Sprzęt i czynności laboratoryjne

Gatunki szkła używane do wyrobu naczyń laboratoryjnych 90
Rodzaje naczyń laboratoryjnych 91
Mycie, czyszczenie i suszenie szkła 97
Korki zwykłe i gumowe 99
Rurki szklane 100
Ogrzewanie 101
Chłodzenie 103
Mieszanie 104
Absorbowanie szkodliwych gazów 107
Pomiar temperatury 109
Sączenie 110
Oczyszczanie substancji organicznych 113
Krystalizacja 114
Krystalizacja substancji niskotopliwych 119
Krystalizacja frakcyjna 119
Krystalizacja w atmosferze gazu obojętnego 121
Ekstrakcja 122
Ekstrakcja roztworów (nieciągła) 122
Ekstrakcja roztworów (ciągła) 124
Ekstrakcja ciał stałych (ciągła) 126
Sublimacja 127
Suszenie substancji 128
Suszenie stałych związków organicznych 128
Suszenie cieczy 130
Najpospolitsze środki suszące 131
Odwadnianie cieczy przez destylację azeotropową 133
Pompy próżniowe 134
Manometry próżniowe 137
Oznaczanie stałych fizycznych 139
Mikrometody oznaczania temperatury wrzenia substancji organicznych . . . 143

II B. Praktyczne wykonanie różnych rodzajów destylacji

Destylacja pod ciśnieniem atmosferycznym 146
Ogrzewanie cieczy pod chłodnicą zwrotną 150
Destylacja z parą wodną 152
Destylacja pod ciśnieniem zmniejszonym 156
Destylacja substancji stałych pod zmniejszonym ciśnieniem 161
Destylacja frakcyjna 162
Typy kolumn destylacyjnych 165
Typowa aparatura do destylacji 168

Aparatura destylacyjna (specjalna) o sprawności około 80 półek teoretycznych . . . 169
Określenie sprawności kolumny destylacyjnej . . . 173
Destylacja cząsteczkowa . . . 174

III. Bezpieczeństwo pracy

Pożary i oparzenia cieplne . . . 178
Oparzenia środkami chemicznymi . . . 179
Skaleczenia i zranienia . . . 181
Zatrucia . . . 181

IV A. Oczyszczanie i suszenie rozpuszczalników

Eter . . . 185
Alkohol etylowy . . . 186
Alkohol metylowy . . . 188
Aceton . . . 188
Benzen . . . 188
Eter naftowy . . . 189
Octan etylu . . . 189
Siarczek węgla . . . 190
Pirydyna . . . 190
Nitrobenzen . . . 190
Symetryczny czterochloroetan . . . 191
Chloroform . . . 191
Czterochlorek węgla . . . 191
Dioksan . . . 192

IV B. Otrzymywanie substancji pomocniczych

Chlorowodór . . . 193
Bromowodór . . . 194
Jodowodór . . . 195
Cyjanowodór . . . 196
Chlor . . . 196
Amoniak . . . 197
Dwutlenek węgla . . . 198
Tlenek węgla . . . 198
Dwutlenek siarki . . . 198
Siarkowodór . . . 199
Fosgen . . . 199
Azot . . . 199
Wodór . . . 200
Kwas bromowodorowy . . . 200
Kwas jodowodorowy . . . 201
Kwas chlorosulfonowy . . . 201
Chlorek tionylu . . . 201
Chlorek sulfurylu . . . 202
Stężony kwas azotowy . . . 202
Kwas siarkowy . . . 203
Chlorek miedziawy . . . 203
Bromek miedziawy . . . 203

Cyjanek miedziawy 204
Cyjanek cynkowy 205
Pył miedziowy 205
Ortęć glinu 205
Dwutlenek ołowiu 206
Bezwodny octan sodowy 206
Bezwodny siarczan miedziowy 206
Bezwodny chlorek glinowy 206

Część szczegółowa

V. Bezpośrednie wprowadzanie chlorowca do związków organicznych

Chlorowanie i bromowanie 210
Działanie kwasów podhalogenawych i ich soli 214
Jodowanie 215
1. Kwas chlorooctowy 217
2. α-Bromoizomaślan etylu 219
A. Bromek α-bromoizomasłowy 220
B. α-Bromoizomaślan etylu 220
3. Chloroform 221
4. Jodoform 222
5. Chlorek benzylu. Metoda a przez chlorowanie toluenu w fazie ciekłej, . . 223
6. Chlorek benzylu. Metoda b przez chlorowanie toluenu w fazie gazowej . 225
7. α-Chloroetylobenzen 226
8. Chlorek benzylidenu 228
9. Chlorek benzylidynu 230
10. Bromobenzen 231
11. 6-Chloro-2-nitrotoluen i 4-chloro-2-nitrotoluen 233
12. p-Bromoanizol 235
13. Aldehyd o-chlorobenzoesowy 237
14. Aldehyd 2.6-dwuchlorobenzoesowy 239
15. α-Bromonaftalen. Metoda a 240
16. α-Bromonaftalen. Metoda b 241
17. Eozyna 242
A. Czterobromofluoresceina 243
B. Eozyna — sól sodowa czterobromofluresceiny 243
C. Eozyna — sól amonowa czterobromofluoresceiny 244
18. 3-Chlorobenzantron 244
19. 3-Bromopirydyna 246
A. Produkt addycji bromu do bromowodorku pirydyny 246
B. 3-Bromopirydyna 247
20. Chlorofosforan dwuetylowy 248

VI. Nitrowanie

Nitrowanie za pomocą kwasu azotowego 252
Nitrowanie mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego 254
Nitrowanie innymi środkami nitrującymi 255
21. Nitrobenzen 257
22. o- i p-Nitrotoluen 260
23. o- i p-Nitroetylobenzen 262

24. α-Nitronaftalen 263
25. m-Dwunitrobenzen 264
26. 2,4-Dwunitrotoluen 265
27. 1,5- i 1,8-Dwunitronaftalen 267
28. o- i p-Nitrofenol 268
29. 1,2- i 1,4-Nitrochlorobenzen 271
30. 1-Chloro-2,4-dwunitrobenzen 272
31. Aldehyd m-nitrobenzoesowy 274
32. Kwas m-nitrobenzoesowy 274
33. p-Nitroacetanilid 276
34. 1-Amino-2-metoksy-4-nitrobenzen 277
A. Izomeryczne nitroacetyloanizydyny 277
B. 2-Amino-5-nitroanizol 278
35. 1,5-Dwunitroantrachinon 279

VII. Nitrozowanie

36. Dwuacetyl 283
37. p-Nitrozofenol 284
38. Chlorowodorek dwumetyloaminy 285
A. Chlorowodorek p-nitrozodwumetyloaniliny 285
B. Chlorowodorek dwumetyloaminy 286
39. ω-Izonitrozoacetofenon 288
40. α-Nitrozo-β-naftol 290

VIII. Sulfonowanie

Sulfonowanie związków aromatycznych 293
Sulfonowanie **związków heterocyklicznych** 296
Sulfonowanie **alifatycznych związków** nasyconych 300
Sulfonowanie alifatycznych **związków nienasyconych** 301
Wydzielanie wolnych kwasów **sulfonowych** 303
41. Kwas benzenosulfonowy (sól sodowa) 304
42. Dwufenylosulfon 305
43. Kwas benzenodwusulfonowy-1,3 (sód sodowa) 307
44. Kwas β-naftalenosulfonowy (sól sodowa) 308
45. Kwas sulfanilowy 309
46. Kwas ortanilowy 310
47. Kwas metanilowy (kwas 3-aminobenzenosulfonowy) 313
A. Kwas m-nitrobenzenosulfonowy 313
B. Kwas metanilowy 314
48. Kwas 3-metylo-4-aminobenzenosulfonowy 316
49. Kwas 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowy 318
50. Kwas naftionowy 320
51. Kwas 2-aminonaftalenosulfonowy-1 (sól sodowa) (kwas Tobiasa) . . . 321
A. Kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1 322
B. Kwas 2-aminobenzenosulfonowy-1 (kwas Tobiasa) 324
52. Kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-6 (sól sodowa) (kwas Schaeffera) . 325
53. Kwas 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-6,8 (sól potasowa) i kwas 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 (sól sodowa) (kwas G i R) 326
54. Kwas antrachinonosulfonowy-1 (sól potasowa) („sól ciężka") 329

55. Kwas antrachinonosulfonowy-2 (sól sodowa) („sól srebrzysta") 331
56. Kwas pirydynosulfonowy-3 (sól amonowa) 334
57. Chlorek benzenosulfonylu 336
58. Chlorek o- i p-toluenosulfonylu 337
59. Chlorek kwasu m-nitrobenzenosulfonowego 338
60. Kwas 2-metylonaftalenosulfonowy-6 (sól sodowa) 339

IX. Bezpośrednie aminowanie związków aromatycznych Reakcja J. S. Turskiego

61. Kwas metanilowy (kwas 3-aminobenzenosulfonowy) (przez sulfonowanie i aminowanie benzenu) 342
62. 1- i 2-Aminoantrachinon 343

X. Reakcja Cziczibabina

63. 2-Aminopirydyna 347
64. 2,6-Dwuaminopirydyna 349

XI A. Reakcja Friedla-Craftsa

Alkilowanie związków aromatycznych 351
Acylowanie związków aromatycznych 355

XI B. Reakcja Gattermanna-Kocha

XI C. Przegrupowanie Friesa

XI D. Alkilowanie za pomocą alkoholu w obecności kwasu siarkowego

65. Etylobenzen 367
66. Acetofenon. Metoda a z bezwodnika octowego 368
67. Acetofenon. Metoda b z chlorku acetylu 370
68. Benzofenon. Metoda a z chlorku benzoilu 370
69. Benzofenon. Metoda b z czterochlorku węgla 372
70. Kwas o-benzoilobenzoesowy 374
71. 2-Acetylonaftalen 376
72. 2-Propionylo-6-metoksynaftalen 377
73. Fenylodwuchlorofosfina 379
74. 1-Acetylo-2-hydroksynaftalen 380
75. p-ψ-Amylofenol 382

XII. Chlorometylowanie

76. Chlorek benzylu 387
77. Chlorek p-ksylilenu 388
A. Eter chlorometylowy 389
B. Chlorek p-ksylilenu 390
78. α-Chlorometylonaftalen 391

XIII. Reakcja Reimera-Tiemanna

79. Aldehyd 2-hydroksynaftoesowy 394

XIV. Otrzymywanie hydroksykwasów aromatycznych przez karboksylowanie fenoli

80. Kwas salicylowy 398
81. Kwas 2,4-dwuhydroksybenzoesowy (kwas β-rezorcylowy) 400
82. Kwas 2,5-dwuhydroksybenzoesowy (kwas gentyzynowy) 401
83. Kwas 5-hydroksypikolinowy 403

XV. Otrzymywanie eterów

Otrzymywanie eterów przez odwadnianie alkoholi 406
Otrzymywanie eterów przez działanie dwuazometanem 408
Otrzymywanie eterów przez działanie siarczanami alkilów 409
Otrzymywanie eterów przez działanie pochodnych chlorowcowych na alkoholany lub fenolany 411
84. Eter etylowy 413
85. Eter metylowy β-naftolu (nerolina) 415
86. Eter etylowy β-naftolu (nerolina nowa, bromelia) 416
87. Fenoksyaceton 418
88. o-Nitroanizol 419
89. Eter fenylowy 420
90. Anizol 422
91. Kwas 3,4,5-trójmetoksybenzoesowy 423
92. p-Chlorofenetol 424

XVI. Otrzymywanie estrów

Bezpośrednia estryfikacja 426
Otrzymywanie estrów z soli kwasów i halogenków 428
Acylowanie alkoholi i fenoli 429
Alkoholiza 431
93. Mrówczan etylu. Metoda a 431
94. Mrówczan etylu. Metoda b 432
95. Octan etylu 433
96. Octan izoamylu 434
97. Chlorooctan etylu 436
98. Szczawian etylu 436
99. Cyjanooctan etylu 438
100. Malonian etylu 440
101. Benzoesan etylu 442
102. Salicylan metylu 443
103. Salicylan izoamylu 444
104. p-Aminobenzoesan n-butylu i jego pikrynian (pikrynian butezyny) . . 445
105. Azotyn amylu 447
106. Jednooctan i dwuoctan celulozy 448
107. Dwuazotan celulozy 449
108. Ośmioacetylosacharoza 450
109. Kwas acetylosalicylowy (aspiryna). Metoda a 451
110. Kwas acetylosalicylowy (aspiryna). Metoda b 452
111. Kwas acetylosalicylowy (aspiryna). Metoda c 453
112. Octan p-krezylu 454
113. Octan β-naftylu 455

114. Ftalan allilu 456
115. Salicylan fenylu (salol) 457
116. Benzoesan fenylu 458
117. p-Toluenosulfonian metylu 459
118. Fosforyn dwuetylowy 461
119. Octan glikolu 462
120. Octan benzylu 463
121. Ortomrówczan etylu 465
122. Fenylooctan etylu 466
123. Fenyloortooctan etylu 467
A. Chlorowodorek iminoeteru 467
B. Fenyloortooctan etylu 468

XVII. Acylowanie amin

124. Acetanilid 471
125. Acetylo-o-anizydyna 472
126. Benzanilid 472
127. Kwas p-acetyloaminobenzoesowy 474
A. p-Acetylotoluidyna 474
B. Kwas p-acetyloaminobenzoesowy 474
128. Fenacetyna. Metoda a z p-fenetydyny 475
129. Fenacetyna. Metoda b z p-aminofenolu 476
A. p-Acetyloaminofenol 476
B. Fenacetyna 477
130. Anilid kwasu m-nitrobenzenosulfonowego 478

XVIII A. Alkilowanie i arylowanie amin

131. Kwas aminooctowy (glicyna, glikokol) 483
132. Dwuetyloanilina 485
133. N-Etanoloanilina 486
134. Jedno- dwu- i trójetanoloamina 487
135. Hydroksymetylomocznik 492
136. Kwas N-fenyloantranilowy 493

XVIII B. Reakcja Leuckarta

137. Chlorowodorek trójmetyloaminy 496
138. 1-Fenylo-2-aminopropan 499

XIX. Reakcja Wurtza i Fittiga-Tollensa

139. 1,2-Dwufenyloetan (dwubenzyl) 503

XX. Reakcja wymiany grupy OH na chlorowiec

Wymiana grupy OH w alkoholach 504
Wymiana grupy OH w kwasach 508
140. Bromek etylu 510
141. Jodek metylu 511
142. Chlorohydryna glikolu 513
A. Chlorek siarki 513
B. Chlorohydryna glikolu 513

143. Jodek izopropylu (z gliceryny) 515
144. Chlorek acetylu 516
145. Chlorek cynamoilu 518

XXI. Różne reakcje wymiany

Wymiana chlorowca na grupę aminową metodą Gabriela 520
146. Benzyloamina (metodą Gabriela) 521
147. 3-Amino-5-bromopirydyna (wymiana X na NH_2 działaniem NH_3) . . . 523
148. Bezwodnik octowy (wymiana X na O · COR) 524
149. Cyjanohydryna glikolu (wymiana X na CN) 525
150. Cyjanooctan metylu (wymiana X na CN) 527
A. Sól sodowa kwasu cyjanooctowego 527
B. Cyjanooctan metylu 528
151. Cyjanek benzylu (wymiana X na CN) 529
152. Nitrometan (wymiana X na NO_2) 531
153. Fenol (wymiana SO_3H na OH) 533
154. m-Aminofenol (wymiana SO_3H na OH) 534
155. β-Naftol (wymiana SO_3H na OH) 535
156. Alizaryna (wymiana SO_3H na OH z jednoczesnym utlenieniem) . . . 537
157. 3-Hydroksypirydyna (wymiana SO_3H na OH) 538
158. 1-Aminoantrachinon (wymiana SO_3H na NH_2) 540
159. 2-Aminoantrachinon (wymiana SO_3H na NH_2) 541
160. 1-Chloroantrachinon (wymiana SO_3H na Cl) 543
161. 2-Naftyloamina (wymiana OH na NH_2 metodą Bucherera) 544

XXII. Dwuazowanie i reakcje związków dwuazowych

Dwuazowanie 548
Reakcje związków dwuazowych z wydzieleniem azotu 551
162. Fenol 553
163. Gwajakol 555
164. Jodobenzen 557
165. m-Chlorotoulen 559
166. 2,6-Dwuchlorotoluen 561
A. Roztwór kwasu chloromiedziawego 561
B. Roztwór dwuazoniowy 562
C. 2,6-Dwuchlorotoluen 562
167. p-Bromonitrobenzen 563
A. Siarczan p-nitrobenzenodwuazoniowy 563
B. p-Bromonitrobenzen 564
168. 2-Chloro-5-nitroanizol 565
169. o-Fluoroanizol 566
170. Benzonitryl 567
171. o-Metoksybenzonitryl 569
172. p-Dwunitrobenzen 570
173. Chlorowodorek fenylohydrazyny 571

XXIII. Sprzęganie związków dwuazowych

Reguły określające miejsce sprzęgania 574
Sprzęganie 577
174. Chlorowodorek 4'-sulfamido-2,4-dwuaminoazobenzenu (prontosil rubrum) 580

175. Oranż β-naftolowy (oranż II) 581
176. Amarant I (Rubin Wiktoria) 583
177. Granat bezpośredni BH 584
178. Bordo krezotynowe BG 586
179. Błękit bezpośredni G 588
180. Kwas 5-amino-2-hydroksybenzoesowy 589

XXIV A. Redukcja

Redukcja ortęcią sodową 592
Redukcja sodem i alkoholem (metoda Bouveault i Blanca) 594
Redukcja nitrozwiązków i ich pochodnych 597
Redukcja cyną i chlorkiem cynawym 598
Redukcja żelazem i siarczanem żelazawym 599
Redukcja cynkiem 601
Redukcja siarczkami sodowymi i amonowymi 602
Redukcja podsiarczynem sodowym 603
Redukcja jodowodorem 603
Redukcja ortęcią cynkową (metoda Clemmensena) 604
181. Kwas 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowy i jego ester metylowy 606
A. Ortęć sodowa 606
B. Kwas 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowy 607
C. Ester metylowy kwasu 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowego 608
182. Hydrat pinakonu 609
183. Alkohol β-fenyloetylowy 611
184. Anilina. Metoda a — redukcja cyną wobec kwasu solnego 613
185. Anilina. Metoda b — redukcja żelazem wobec kwasu solnego 614
186. o-Anizydyna 115
187. Chlorowodorek 1-aminonaftolu-2 616
188. o- i p-Toluidyna 617
A. Rozdzielanie o- i p-toluidyn 619
189. 1-Metylo-2-amino-6-chlorobenzen (2,6-chlorotoluidyna) 620
190. α-Naftyloamina 621
191. β-Fenylohydroksyloamina 622
192. p-Aminodwumetyloanilina 623
193. Hydrazobenzen 624
194. p-Aminofenol 626
A. p-Nitrozofenol 626
B. p-Aminofenol 627
195. m-Nitroanilina 628
A. Wielosiarczek sodowy 628
B. m-Nitroanilina 628
196. Kwas hydrocynamonowy 629
197. Hydrochinon 632

XXIV B. Redukcja wodorem w obecności katalizatorów

198. ω-Benzyloacetofenon 643

XXIV C. Redukcja kataliczna wodorem pod ciśnieniem

Opis autoklawu 645
Kalibrowanie autoklawu 649

Wykonanie redukcji 650
Katalizator niklowy Raneya 651
Katalizator niklowy parafinowany 652
Katalizator: chromin miedziowy z tlenkiem barowym 653
Katalizator palladowy na węglu aktywnym 654
Uwagi ogólne 655
198. Piperydyna 657
199. Kwas metanilowy 658
200. Alkohol γ-fenylopropylowy 658
201. Adrenalina 658

XXV. Hydroliza

Hydroliza pochodnych chlorowcowych węglowodorów 660
Hydroliza estrów 662
Hydroliza ortoestrów i acetali 664
Hydroliza nitryli 664
Hydroliza amidów 665
Hydroliza pochodnych acylowych amin 665
202. Alkohol benzylowy 666
203. Glikol p-ksylilenowy 667
204. p-Nitrofenol 668
205. 2,4-Dwunitrofenol 669
206. Glikol 670
207. Mydło 672
208. Mocznik 674
209. **Kwas fenylooctowy.** Metoda a (hydroliza alkaliczna) 675
210. **Kwas fenylooctowy.** Metoda b (hydroliza kwaśna) 676
211. Kwas **p-nitrocynamonowy** 677
212. Kwas **β-(p-tolilosulfonylo)-propionowy** 677
213. p-Nitroanilina 678
214. Kwas p-aminobenzoesowy 679
A. Chlorowodorek kwasu p-aminobenzoesowego 679
B. Kwas p-aminobenzoesowy 679
215. 2-Chloro-5-nitrofenol 680
216. Aldehyd benzoesowy 681

XXVI. Reakcje przyłączania

Przyłączanie chlorowców do podwójnego wiązania 684
Przyłączanie chlorowców do wiązania acetylenowego 686
Przyłączanie chlorowcowodorów 687
Przyłączanie HOCl, HOBr, HOJ 688
Przyłączanie tlenu 689
Przyłączanie ozonu 689
Przyłączanie jednoczesne tlenu i wody 689
Przyłączanie kwasów do wiązania podwójnego 690
Przyłączanie wody do potrójnego wiązania 690
Przyłączanie kwasów organicznych do wiązania acetylenowego 691
Reakcje przyłączania do układów nienasyconych zaktywowanych 691
Reakcje przyłączania do grupy karbonylowej 694
217. Bromek etylenu 695

218. Nitryl β-bromopropionowy 698
219 D,L-β-Bromomaślan etylu 698
220. Chlorosulfonian etylu 699
221. 2-(Trójchlorometylo)-propanol-2 701
222. Hydroksyhydrochinon 703
A. Trójoctan hydroksyhydrochinonu 704
B. Hydroksyhydrochinon 704
223. Nitryl kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego 706
A. Chlorek p-nitrofenylodwuazoniowy 706
B. Nitryl kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego 707

XXVII. Reakcje dienowe

224. Bezwodnik kwasu 4,5-dwumetylo-1,2,3,6-tetrahydroftalowego . . . 712
225. Pięciofenyloacetofenon 713
226. 2-(p-Bromofenylo)-3,4,5,6-czterofenylopirydyna 714

XXVIII. Cyjanoetylowanie

227. β-Alanina 717
228. p-Tolilo-β-cyjanoetylosulfon 718
229. Siarczek fenylo-β-cyjanoetylowy 719

XXIX. Reakcje oparte na aldolizacji

Otrzymywanie nienasyconych aldehydów i ketonów 724
Otrzymywanie nienasyconych związków nitrowych i nienasyconych nitryli . 725
Otrzymywanie nienasyconych kwasów i estrów 725
Synteza Perkina 725
Synteza Knoevenagla-Doebnera 728
Otrzymywanie β-ketoestrów i β-dwuketonów (synteza Claisena) 730
Kondensacja benzoinowa 733
230. Aldehyd cynamonowy 734
231. Dwubenzylidenoaceton 735
232. Benzylidenoacetofenon 736
233. Tlenek mezytylu 738
A. Alkohol dwuacetonowy 738
B. Tlenek mezytylu 738
234. Kwas cynamonowy 740
235. Kwas α-metylocynamonowy 741
236. Kwas p-metoksycynamonowy 742
237. Kwas kumaryno-3-karboksylowy 743
238. Acetylooctan etylu 744

XXX. Syntezy oparte na alkilowaniu i acylowaniu ketoenoli (malonianu, cyjanooctanu, acetylooctanu oraz 1,3-dwuketonów)

747
Wprowadzanie rodników organicznych do malonianu i cyjanooctanu . . . 752
Hydroliza i dekarboksylacja estrów kwasów alkilomalonowych 754
Wprowadzanie rodników organicznych do acetylooctanu 754
Hydroliza i rozszczepianie alkilowych i acylowych pochodnych acetylooctanu 758
Alkilowanie i acylowanie 1,3-dwuketonów 759
239. Acetonyloaceton 760
240. Benzoiloaceton 762

241. Cynamoiloaceton 764
A. Ester cynamoiloacetylooctowy 764
B. Cynamoiloaceton 765
242. Alkohol γ-acetylopropylowy 765
243. Kwas 5,5-dwuallilobarbiturowy (Dial) 766
A. Ester etylowy kwasu dwuallilomalonowego 767
B. Kwas 5,5-dwuallilobarbiturowy 767
244. Kwas 5-etylo-5-(1-cykloheksenylo)-barbiturowy (Fanodorm) 769
A. Ester metylowy kwasu 1-cykloheksenylocyjanooctowego 770
B. Ester metylowy kwasu 5-etylo-5-(1-cykloheksenylo)-cyjanooctowego . 770
C. Kwas 5-etylo-5-(1-cykloheksenylo)-barbiturowy 771

XXXI. Reakcje cyklizacji estru acetylooctowego

Cyklizacja acetylooctanu w środowisku zasadowym 773
Cyklizacja acetylooctanu w środowisku kwaśnym 775

XXXII. Reakcja Grignarda

Halogenki organiczne w zastosowaniu do reakcji Grignarda 777
Rozpuszczalniki używane do reakcji Grignarda 779
Magnez do reakcji Grignarda 779
Wykonanie reakcji 780
Najważniejsze zastosowania reakcji Grignarda 781
Otrzymywanie węglowodorów 781
Otrzymywanie alkoholi 781
Otrzymywanie kwasów karboksylowych 785
Otrzymywanie innych kwasów 786
Otrzymywanie nitryli 786
Otrzymywanie ketonów z nitryli 786
Otrzymywanie aldehydów 787
245. Metyloetylofenylokarbinol 787
246. Etylodwufenylokarbinol 789
247. Kwas fenylooctowy 791
248. 1,1-Dwufenyloetylen 793
249. Trójfenylokarbinol 795

XXXIII. Utlenianie

Nadmanganian potasowy 798
Bezwodnik kwasu chromowego i mieszanina chromowa 799
Kwas azotowy 801
Tlenki azotu 803
Podchloryny 803
Chlorany 804
Kwas Caro 804
Nadsiarczany 805
Kwas nadoctowy, nadbenzoesowy i jednonadftalowy 806
Czterooctan ołowiu 807
Kwas nadjodowy (reakcja Malaprade'a) 810
Bizmutan sodowy 811
Tlen atmosferyczny 811

Ozon 812
Dwutlenek ołowiu 813
Dwutlenek selenu 814
Chromian trzeciorzędowego butylu 815
Tlenek srebrowy 816
Nadtlenek wodoru 816
Czterotlenek osmu 817
Reakcja Oppenauera 818
250. Kwas izomasłowy 818
251. Kwas walerianowy 820
252. p-Nitroacetofenon 821
253. Kwas tereftalowy 822
254. Kwas tereftalowy i tereftalan metylowy 823
A. Kwas tereftalowy 823
B. Tereftalan metylowy 824
255. Aldehyd octowy 825
256. Kwas p-nitrobenzoesowy 828
257. p-Benzochinon 829
258. 2-Metylonaftochinon 831
259. Izatyna 832
260. 1,2-Naftochinon (β-naftochinon) 834
261. Kwas adypinowy 836
262. Kwas nikotynowy 838
263. Kwas dehydrocholowy 840
264. Mirtenol i mirtenal 842
265. Kwas mirtenowy 844
266. Werbenol i werbenon 845

XXXIV. Odrywanie elementów wody, chlorowcowodorów oraz chlorowca

Odrywanie elementów wody od cząsteczki alkoholu, hydroksykwasu, soli amonowej i amidu 847
Odrywanie wody od alkoholi jedno- i dwuwodorotlenowych 847
Odrywanie elementów wody za pomocą środków odwadniających . . . 848
Katalityczne odrywanie elementów wody 850
Odrywanie wody od hydroksykwasów 851
Odrywanie wody od soli amonowych i amidów 851
Odrywanie chlorowcowodoru od jedno- i dwuchlorowcoalkanów oraz jedno- i dwuchlorowcokwasów 851
Oderwanie cząsteczki chlorowcowodoru od jednochlorowcoalkanów i β-chlorowcokwasów 852
Oderwanie dwóch cząsteczek chlorowcowodoru od dwuchlorowcoalkanów, dwuchlorowcocykloalkanów i α, β-dwuchlorowcokwasów 853
Odrywanie chlorowca od dwu- i czterochlorowcoalkanów oraz ich pochodnych 855
267. Etylen 856
268. Amylen (penten-2) 858
A. 2-Metylobuten-2 (trójmetyloetylen) 858
B. Penten-2 (sym. metyloetyloetylen) 859
269. Metakrylan metylu 860
270. Cykloheksen 861

271. Kwas fumarowy 863
272. Styren 865
273. Nitryl kwasu p-nitrocynamonowego 866

XXXV. Reakcje polegające na dekarboksylacji

274. Alkohol allilowy 872
275. Kwas pirogronowy 874
276. Styren (dekarboksylacja kwasu cynamonowego) 875
277. Dwubenzyloketon 877

XXXVI. Synteza Skraupa

278. Chinolina 880

XXXVII. Przegrupowania

A. Przegrupowanie Hofmanna

279. Chlorowodorek metyloaminy 883
280. Kwas antranilowy 884
A. Imid kwasu ftalowego (ftalimid) 885
B. Kwas antranilowy 886

B. Przegrupowanie benzydynowe

281. Benzydyna 887

C. Przegrupowanie pinakolinowe i retropinakolinowe

282. Pinakolina 889

XXXVIII. Reakcje różne

283. Benzoesan benzylu 894
284. Alkohol furfurylowy i kwas pirośluzowy 896
285. Benzoina 898
286. 2,2'-Dwunitrodwufenyl 899
287 Kwas β-chlorocynamonowy 900
288. Kwas β-metylocynamonowy 902
A. Ester etylowy kwasu β-metylo- β-hydroksy- β-fenylopropionowego . 902
B. Ester etylowy kwasu β-metylocynamonowego 903
C. Kwas β-metylocynamonowy 903
289. Kwas acetonodwukarboksylowy 904
290. Cyjanoguanidyna (dwucyjanodwuamid) 906
291. Węglan guanidyny 907
A. Azotan guanidyny 907
B. Węglan guanidyny 908
292. Alkohol o- i p-hydroksybenzylowy 909
293. p-Etoksyfenylomocznik (dulcyna, sukrol). Metoda a z p-fenetydyny . . 911
A. Azotan mocznika 911
B. p-Etoksyfenylomocznik 911
294. p-Etoksyfenylomocznik. Metoda b z fenacetyny 912
A. Chlorowodorek p-fenetydyny 912
B. p-Etoksyfenylomocznik 912
295. p-Etoksyfenylomocznik (dulcyna). Metoda c z p-fenetydyny i cyjanianu potasu 913
A. Cyjanian potasowy 914
B. Chlorowodorek p-fenetydyny 914

C. p-Etoksyfenylomocznik . . . 915
296. Pirokatechina . . . 916
297. Aldehyd m-nitrobenzoesowy . . . 918
A. Hydrobenzamid (1,3,5-trójfenylo-2,4-diaza-pentadien-1,4) . . . 919
B. Aldehyd m-nitrobenzoesowy . . . 919
298. m-Bromobenzonitryl . . . 920
299. 1,9-Benzantron-10 . . . 921
300. Tiobenzamid . . . 923
301. Ergosterol . . . 924
302. Kwas cholowy i dezoksycholowy . . . 926
303. 2-Metylobenzotiazol . . . 929
A. Tioacetanilid . . . 930
B. 2-Metylobenzotiazol . . . 930
304. Kwas 3-amino-1,2,4-triazolokarboksylowy-5 . . . 931
305. 2-Aminonaftochinonoimina-1,4 . . . 932
A. 2,4-Dwuamino-1-hydroksynaftalen . . . 932
B. 2-Aminonaftochinonoimina-1,4 . . . 932
306. Kwas lewulinowy z sacharozy . . . 933
307. D-Galaktoza z cukru mlekowego . . . 934

XXXIX. Barwniki

308. Parafuksyna (pararozanilina) . . . 936
A. p,p'-Dwuaminodwufenylometan . . . 936
B. Parafuksyna . . . 937
309. Zieleń malachitowa . . . 939
310. Fluoresceina i uranina . . . 941
A. Fluoresceina . . . 942
B. Uranina — sól sodowa fluoresceiny . . . 943
311. Auramina . . . 944
312. Błękit Wiktoria B . . . 946
313. Błękit wodny (błękit anilinowy, atramentowy) . . . 948
314. Żółcień naftolowa S (kwas 2,4-dwunitro-1-hydroksynaftalenosulfonowy-7) 950
315. Zieleń chinizarynowa G . . . 951
A. Leukochinizaryna . . . 952
B. Zieleń chinizarynowa . . . 952

XL. Polimeryzacja i polikondensacja

316. Paraformaldehyd . . . 960
317. Paraldehyd . . . 961
318. Chlorowany polichlorek winylu . . . 962
319. Polimeryzacja perełkowa metakrylanu metylu . . . 963
320. Polimeryzacja metakrylanu metylu w oleju parafinowym . . . 964
321. Siarczek polietylenu (tiokol) . . . 965
322. Polimeryzacja styrenu w masie . . . 966
323. Depolimeryzacja polistyrenu . . . 966
324. Żywica mocznikowa piankowa . . . 967
A. Przygotowanie żywicy mocznikowo-formaldehydowej . . . 967
B. Przyrządzanie mieszaniny pieniącej i żywicy piankowej . . . 968
325. Maleinian glikolu . . . 968
326. Poliadypinian glikolu . . . 969

327. Poliamid (nylon) 971
328. Ftalan gliceryny i gliptal 973
329. Żywica fenolowa lana 974

XLI. Syntezy złożone

330. Kwas 2-amino-4-nitrobenzoesowy (kwas p-nitroantranilowy) . . . 976
A. 2-Amino-4-nitrotoluen 976
B. 2-Acetyloamino-4-nitrotoluen 977
C. Kwas N-acetylo-4-nitroantranilowy 977
D. Kwas 2-amino-4-nitrobenzoesowy 978
331. Hydrat alloksanu 978
A. Kwas benzylidenobarbiturowy 979
B. Hydrat alloksanu 979
332. 2-Amino-4-fenylotiazol 980
A. ω-Bromoacetofenon 980
B. 2-Amino-4-fenylotiazol 981
333. 2-Guanylo-4-hydroksychinazolina 982
334. 2,4-Dwuhydroksychinazolina 983
335. N-Etylomocznik 984
A. Azotan mocznika 984
B. Nitromocznik 984
C. Etylomocznik 985
336. Jodek benzylotrójmetyloamoniowy 986
A. Benzyloamina 987
B. Dwumetylobenzyloamina 987
C. Jodek benzylotrójmetyloamoniowy 988
337. 3-Bromocykloheksen 988
A. N-Bromoimid kwasu bursztynowego 989
B. 3-Bromocykloheksen 989
338. Ester etylowy kwasu 1-cykloheksenylooctowego 991
A. Ester etylowy kwasu 1-[hydroksycykloheksylo]-octowego . . . 991
B. Ester etylowy kwasu 1-cykloheksenylooctowego 992
339. Sól sodowa N-chloroamidu kwasu benzenosulfonowego (Annogen) . . 994
A. Chlorek benzenosulfonylu 994
B. Amid kwasu benzenosulfonowego 995
C. N-Dwuchloroamid kwasu benzenosulfonowego 995
D. Sól sodowa N-chloroamidu kwasu benzenosulfonowego (Annogen) . . 996
340. Sacharyna (imid kwasu o-sulfobenzoesowego) 998
A. Amid kwasu o-toluensulfonowego 998
B. Imid kwasu o-sulfobenzoesowego 999
341. p-Aminobenzenosulfonyloguamidyna (sulfaguanidyna) 1001
A. Acetylosulfaguanidyna 1001
B. Sulfaguanidyna 1002
342. Chlorowodorek ω-amino-p-nitroacetofenonu 1003
A. p-Nitro-ω-bromoacetofenon 1003
B. Chlorowodorek ω-amino-p-nitroacetofenonu 1003
343. 2-Merkapto-4-metylo-5-acetoksyetylotiazol 1004
344. Kwas 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 (kwas H) . . . 1006
A. Kwas 1-aminonaftalenotrójsulfonowy-3,6,8 (kwas Kocha) . . . 1006
B. Kwas H 1007

C. 1,2-Izopropylideno-5,6-anhydro-α-D-glikofuranoza 1008
A. 1,2;5,6-Dwuizopropylideno-α-D-glikofuranoza 1009
B. 1,2-Izopropylideno-α-D-glikofuranoza 1010
C. 1,2-Izopropylideno-6-[p-sulfotolilo]-α-D-glikofuranoza 1011
D. 1,2-Izopropylideno-5,6-anhydro-α-D-glikofuranoza 1012
346. Kwas glutarowy 1014
A. 1,3-Dwubromopropan 1014
B. Nitryl kwasu glutarowego 1015
C. Kwas glutarowy 1015

XLII. Syntezy kontaktowe

Dobór kontaktu 1017
Wpływ warunków przygotowywania kontaktu na jego aktywność 1018
Aparatura 1020
347. Alkohol butylowy 1021
A. Aldehyd krotonowy 1022
B. Alkohol butylowy (butanol-1) 1023
348. Kwas izowalerianowy 1027
A. Aldehyd izowalerianowy 1028
B. Kwas izowalerianowy 1030
349. Cykloheksanon 1032
350. Etylen 1035
351. Aceton 1039
352. Octan butylu 1043

XLIII. Preparaty nieorganiczne

353. Chlorowodorek hydroksyloaminy 1046
354. Hydrazyna bezwodna 1048
355. Kwas sulfaminowy 1051

Załącznik

O metodzie posługiwania się literaturą chemiczną 1052
Prowadzenie notatek laboratoryjnych 1057

Skorowidz ogólny 1059
Skorowidz preparatów według typów reakcji 1079

PRZEDMOWA

W polskim piśmiennictwie chemicznym dział preparatyki organicznej jest słabo reprezentowany. Oprócz obszernego zapomnianego już obecnie podręcznika preparatyki B. Pawlewskiego, wydanego w 1908 r., niewielkiej pracy A. Korczyńskiego, wydanej w 1920 r. oraz krótkiego i wyczerpanego już przed wojną podręcznika preparatyki organicznej dla farmaceutów B. Bobrańskiego i R. Klimka wydanego w 1935 r., nie było oryginalnej, obszernej pracy z tego zakresu. Z konieczności więc posługiwano się podręcznikami w językach obcych; najbardziej popularny był podręcznik „Preparatyki Organicznej" Gattermanna. Jego tłumaczenie na język polski, wydane w 1922 r. zostało wyczerpane, drugie tłumaczenie (Gattermanna i Wielanda) XXX-go wydania ukazało się w 1949 r., a trzecie w 1953 r. Zakres tego podręcznika jest wąski, a przy tym nie zmienił się w sposób wyraźny w ciągu 50 lat, nie uwzględnia zatem wielu nowoczesnych metod syntezy organicznej.

Doceniając potrzebę wydania obszernego, nowoczesnego podręcznika preparatyki Komisja Chemii Organicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego podjęła inicjatywę zbiorowego opracowania takiej książki. Starsze pokolenie chemików poczuwało się do obowiązku przekazania swego doświadczenia w celu kształcenia młodych kadr. W związku z rozwojem przemysłu chemicznego, który według planu sześcioletniego ma zająć drugie miejsce w gospodarce narodowej naszego kraju, potrzebna jest duża ilość wykwalifikowanych sił, co łączy się z usprawnieniem metod kształcenia i dokształcania chemików.

Realizację odpowiadającego tym potrzebom podręcznika członkowie Komisji Chemii Organicznej PTCh upatrywali w zespołowym opracowaniu podręcznika, który byłby oparty na doświadczeniu wielu fachowców pracujących w różnych działach syntezy organicznej. Zespołowe opracowywanie książki ze współudziałem kilkudziesięciu autorów nie miało precedensu na gruncie polskim, dlatego opiszemy pokrótce sposób naszej pracy i trudności, jakie napotykaliśmy w czasie realizacji naszego zadania.

Sześcioosobowy Komitet Redakcyjny wybrany przez Komisję PTCh nawiązał łączność z PWT, z którym współpracował ściśle przez cały okres powstawania książki. Naszkicowano plan zamierzonego podręcznika, przy czym postanowiono nie włączać do treści zagadnień teoretycznych oraz

analizy jakościowej i ilościowej. Aby książce nadać charakter bardziej uniwersalny, w treści poświęconej wyłącznie zagadnieniom syntezy starano się uwzględnić dwa punkty widzenia: dydaktyczny i użytkowy.

Zgodnie z tym założeniem Komitet opracował wytyczne dla autorów i konspekt całości dzieła z wytypowaniem autorów poszczególnych działów biorąc pod uwagę dziedzinę ich pracy i zainteresowań. Przyjęto zasadę, że każdy autor odpowiada za opracowany przez siebie materiał, a w szczególności, że każdy dostarczony przepis powinien być sprawdzony przez autora.

Następnie Komitet nawiązał kontakt z wszystkimi ośrodkami grupującymi chemików organików z prośbą o dostarczenie materiałów do „Preparatyki". Apel ten spotkał się z przychylnym ustosunkowaniem się większości organików, którzy podjęli się opracowania poszczególnych tematów.

W miarę napływania dostarczanych tekstów każdy z nich był poddawany rewizji pod względem merytorycznym, układu, jednolitości terminów, stylu i poprawności języka przez dwóch lub trzech członków Komitetu. Komitet starał się w związanych ze sobą zagadnieniach eliminować powtarzanie się tej samej treści. Stąd wynikła konieczność dokonywania licznych skreśleń i adaptacji tekstów. Adaptacje te podyktowane były troską Komitetu o ujednolicenie treści książki.

Na treść podręcznika złożyła się praca 91 autorów. Materiał ten staraliśmy się ułożyć według następującej kolejności. Część ogólna złożona z 4 rozdziałów zawiera krótkie omówienie podstaw fizykochemicznych metod pracy stosowanych w preparatyce organicznej, opis sprzętu laboratoryjnego, jego zastosowania, opis najważniejszych czynności laboratoryjnych i najważniejsze przepisy o bezpieczeństwie pracy.

Część szczegółowa obejmuje 39 rozdziałów, zawierających 38 artykułów poświęconych omówieniu poszczególnych reakcji oraz 355 opisów wykonania preparatów. Pierwszeństwo dano reakcjom podstawienia wodoru w kolejności wiązań: C-H, O-H, N-H, przez inne atomy i grupy charakterystyczne, następnie uszeregowano reakcje wymiany poszczególnych atomów i grup charakterystycznych na inne atomy i grupy. W dalszym ciągu ułożono w pewnej kolejności różne reakcje przyłączania, reakcje eliminacji, przegrupowania. Końcowe rozdziały zawierają opis preparatów różnego typu, barwników, polimerów i polikondensatów, syntez złożonych i syntez kontaktowych.

Niniejsza książka jest pierwszym oryginalnym polskim podręcznikiem preparatyki, zawierającym oprócz przepisów szerokie omówienie warunków wykonania i zakresu stosowania typowych reakcji i syntez organicznych. W tych rozdziałach ogólnych pominięto zupełnie omawianie teoretycznych zagadnień chemii organicznej wychodząc z założenia, że poru-

szanie zbyt wielu tematów wpłynęłoby niekorzystnie na treść książki. Czytelnik korzystający z „Preparatyki" powinien mieć na uwadze, że teoretyczne wiadomości dotyczące przebiegu i mechanizmu danej reakcji powinien uzupełnić z podręczników chemii organicznej.

Opracowując „Preparatykę" Komitet liczył się z szerokim zakresem potrzeb, jakie powinna ona zaspokoić. Wzięto pod uwagę potrzeby szkolnictwa zawodowego, wyższego oraz laboratoriów instytutowych i fabrycznych. Z tego powodu skala trudności wykonywania preparatów jest bardzo duża. Bardzo dokładnie są opisane preparaty najłatwiejsze, typowe do celów szkolenia. Do celów tych przeznaczone są również początkowe rozdziały książki, zwłaszcza rozdział o sprzęcie i czynnościach laboratoryjnych.

Szereg syntez bardziej skomplikowanych i złożonych przeznaczony jest do ćwiczeń z chemii organicznej na wyższym stopniu nauczania.

Podręcznik powinien również oddać usługi młodym chemikom pracującym zawodowo w różnych dziedzinach chemii i technologii organicznej. Szczególnie pożyteczne będą dla nich ogólne opracowania poszczególnych typów reakcji z uwzględnieniem doboru warunków reakcji w zależności od budowy substratów. Podana literatura oryginalna pozwoli im na uzupełnienie wiadomości, które nie zostały umieszczone w podręczniku.

KOMITET REDAKCYJNY

Część ogólna

I. TEORETYCZNE PODSTAWY CZYNNOŚCI LABORATORYJNYCH

Opracował St. Bursa

I A. Najważniejsze podstawy fizykochemiczne

Synteza związków organicznych wykonywana zarówno w laboratoriach, jak i w dużych zakładach fabrycznych wymaga z reguły przeprowadzania takich procesów, jak rozpuszczanie, krystalizacja, destylacja, **ekstrakcja**, suszenie, absorpcja, adsorpcja itp., których należyta znajomość i dobre wykonanie stanowią zasadniczy warunek powodzenia w uzyskaniu preparatów odpowiedniej jakości. Jak widać chociażby z przytoczonych przykładów, procesy te są przemianami fazowymi, w których biorące udział substancje zmieniają najczęściej swój stan skupienia.

REGUŁA FAZ

Należyte zrozumienie istoty tych fizykochemicznych procesów wymaga poznania odpowiadających im teorii, praw i zasad, z których najbardziej ogólną, lecz jednocześnie niezwykle prosto wyrażoną jest reguła faz Gibbsa wynikająca konsekwentnie z drugiej zasady termodynamiki. Znajomość tej reguły oddaje znaczne usługi w rozpatrywaniu wszelkich przemian fazowych szczególniej tych, w których bierze udział większa liczba substancji. Odnosi się ona do każdego układu będącego w stanie równowagi termodynamicznej, złożonego z pewnej liczby faz, które nie podlegają działaniu żadnej z sił: grawitacji, napięcia powierzchniowego, zewnętrznego pola elektrycznego czy zewnętrznego pola magnetycznego. Wszystkie fazy układu muszą znajdować się pod tym samym ciśnieniem, w tej samej temperaturze i nie mogą być rozdrobnione. Mimo, że w warunkach ziemskich układ taki jest nie do pomyślenia, reguła faz stosowana jest z mniejszym lub większym powodzeniem do układów rzeczywistych dając na ogół wyniki zgodne z doświadczeniem.

Wiąże ona w postaci prostego równania

$$z = s - f - r + 2 \qquad [1]$$

liczbę stopni swobody z z liczbą składników s, z liczbą faz f i liczbą zachodzących w układzie reakcji chemicznych w stanie równowagi r. Wielkości te definiowane są następująco:

Stopnie swobody są to niezależne, określające termodynamiczny stan układu, parametry jak temperatura, ciśnienie oraz stężenia, które

mogą być zmienione w pewnych dopuszczalnych granicach przy zachowaniu tej samej liczby faz i składników. Za liczbę składników uznaje się liczbę znajdujących się w układzie indywiduów chemicznych. Indywiduum chemicznym jest np. tlen gazowy, ciekły lub stały. Ozon, mimo że składa się z atomów tlenu, jest już innym indywiduum.

Fazą nazywa się jednolitą część układu, odgraniczoną od pozostałej reszty wyraźną powierzchnią i mającą odmienne od niej własności. Za liczbę faz przyjmuje się rzeczywistą liczbę faz danego układu. Zastosowanie reguły faz można rozważyć na przykładzie. W naczyniu, w którym możemy dowolnie zmieniać temperaturę, ciśnienie oraz doprowadzać lub odprowadzać substancję, mieści się mieszanina par nitrobenzenu oraz izopentanu, w temperaturze (np. 220°) i pod ciśnieniem (np. 1 Atm), gdy obydwie substancje występują w stanie gazowym. Według reguły faz ($s = 2$, $f = 1$, $r = 0$) $z = 2 - 1 + 2 = 3$ układ ma 3 stopnie swobody, tzn. w pewnych granicach możemy zmieniać dowolnie ciśnienie, temperaturę i skład mieszaniny nie zakłócając jednofazowości układu. Gdy jednak obniżając temperaturę lub podwyższając ciśnienie (lub wykonując te czynności jednocześnie) przekroczymy dopuszczalne granice, wówczas zmienimy strukturę układu. Jeśli mieszanina zawiera znaczny nadmiar jednego ze składników, to pojawi się nowa, ciekła faza będąca roztworem izopentanu w nitrobenzenie lub nitrobenzenu w izopentanie $z = 2 - 2 + 2 = 2$. Obecnie będziemy mogli zmieniać dowolnie tylko dwa parametry: ciśnienie i temperaturę, temperaturę i skład mieszaniny lub też ciśnienie i skład mieszaniny (w fazie ciekłej albo gazowej). Doprowadzając zawartości obydwu składników do równoważnych mniej więcej ilości, obok fazy gazowej otrzymamy dwie fazy ciekłe, z których jedna będzie roztworem izopentanu w nitrobenzenie, druga nitrobenzenu w izopentanie. Układ posiadać będzie teraz tylko jeden stopień swobody $z = 2 - 3 + 2 = 1$. Nie zmieniając liczby faz możemy zmieniać dowolnie tylko jeden z parametrów, np. ciśnienie lub temperaturę.

Reguła faz nie rozstrzyga oczywiście wszystkich problemów związanych z równowagami fazowymi. Nie określa ona ani natury i ilości tworzących układ substancji, ani też granic, w zakresie których mogą być zmieniane temperatura, ciśnienie i stężenia. W celu wyjaśniania tych zagadnień należy posługiwać się już innymi prawami.

Oprócz znajomości reguły faz drugim ważnym środkiem ułatwiającym poznanie przemian fazowych jest umiejętność posługiwania się wykresami przedstawiającymi obrazowo zależność między wymienionymi parametrami: temperaturą, ciśnieniem i stężeniami poszczególnych składników.

DESTYLACJA

Proces parowania

Cząsteczki cieczy podobnie jak cząsteczki gazu znajdują się w ustawicznym ruchu i zderzając się ze sobą wymieniają wzajemnie energię. Jeśli ciecz posiada powierzchnię swobodną, to pewne, znajdujące się tam cząsteczki, obdarzone szczególnie dużą energią, mogą ją opuścić i przejść do wolnej przestrzeni tworząc fazę gazową danej substancji. Proces ten, którego intensywność zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, nazywamy *parowaniem*. W miarę wzrostu liczby cząsteczek pary można zaobserwować tendencję do przejścia pewnej ich liczby z powrotem do cieczy. Jest to proces **skraplania**. Gdy szybkość parowania zrówna się z szybkością skraplania, czyli liczby cząsteczek ulatniających się i osiadających na powierzchni staną się sobie równe, ustali się stan równowagi dynamicznej. Charakteryzuje go z jednej strony temperatura, z drugiej strony zaś, odpowiadająca tej temperaturze prężność pary nasyconej danej substancji, która będzie miarą stężenia jej cząsteczek w fazie gazowej. Prężność pary nasyconej nie zależy od ilości substancji znajdującej się w poszczególnych fazach ani też od zajmowanych przez nie przestrzeni. Jest ona jedynie funkcją temperatury.

Pogląd ten można uznać za całkowicie słuszny tylko wtedy, gdy **w fazie gazowej** znajduje się jedynie para rozpatrywanej substancji oraz gdy **powierzchnia parującej** cieczy jest stosunkowo duża i płaska. W przypadku **obecności ponad powierzchnią** oprócz pary również tzw. gazu obojętnego, np. powietrza, **zmienia się ciśnienie** pary, a wpływ ten można wyrazić w postaci równania różniczkowego

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{V_c}{V_p} \qquad [2]$$

w którym ∂p jest zmianą ciśnienia pary nasyconej spowodowaną zmianą ∂P ciśnienia gazu obojętnego, V_c i V_p są molowymi objętościami substancji w stanie cieczy pod ciśnieniem swej pary nasyconej i pary nasyconej w danej temperaturze.

Jak widać z powyższego równania, wpływ ciśnienia zewnętrznego wywieranego przez gaz obojętny na prężność pary nasyconej jest zwykle niewielki. Dla wody, np. w temperaturze pokojowej, wzrost ciśnienia zewnętrznego o 1 Atm spowoduje wzrost prężności pary o 0.1%.

Drugim czynnikiem mającym wpływ na prężność pary nasyconej jest kształt powierzchni cieczy. Wpływ ten będący konsekwencją działania napięcia powierzchniowego, wyraża się zmianą prężności pary nad powierzchniami zakrzywionymi w porównaniu z prężnością nad powierzchnią płaską.

W kapilarach, np. zwilżanych daną cieczą, w których wytwarza się wklęsły menisk, prężność jest tym mniejsza, im węższa jest kapilara. Fakt ten posiada duże znaczenie przy suszeniu ciał porowatych, jak węgla aktywnego, niepolewanej porcelany i in. Aby z ciał tych usunąć ciecz przez odparowanie, proces ten należy prowadzić w temperaturze wyższej od normalnej temperatury wrzenia cieczy. Odwrotnie, skraplanie pary na powierzchniach porowatych rozpoczyna się już wcześniej przed osiągnięciem wartości prężności pary nasyconej, właściwej dla powierzchni płaskich.

Proces parowania wymaga dostarczenia do układu pewnej ilości energii cieplnej, która w odniesieniu do jednego mola danej cieczy nosi nazwę molowego ciepła parowania L. Głównie jest ona zużywana na zwiększenie energii opuszczających ciecz cząsteczek (wewnętrzne ciepło parowania L_i) oraz na pracę A rozszerzenia układu z objętości cieczy do objętości pary, wykonaną przeciw zewnętrznemu ciśnieniu p

$$A = p(V_p - V_c)$$

Ciepło parowania jest sumą obydwu udziałów

$$L = L_i + p(V_p - V_c)$$

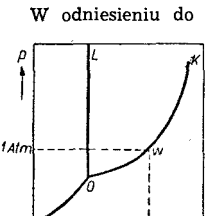
Ponieważ $V_p \gg V_c$ wzór ten można uprościć następująco:

$$L = L_i + pV_p = L_i + RT$$

Ciepło parowania nie jest wielkością stałą, lecz zmienia się wraz z temperaturą.

Zależność prężności pary nasyconej od temperatury

W odniesieniu do czystych substancji zależność tę obrazuje najlepiej wykres $p = f(T)$, przedstawiony na rys. 1 (krzywa OK). Każdej temperaturze T odpowiada charakterystyczna dla niej prężność pary nasyconej p i odwrotnie. Fakt ten jest całkowicie zgodny z regułą faz, według której układ jest jednozmienny, tzn. tylko temperatura lub tylko ciśnienie mogą być zmieniane w pewnych granicach. Jedną z tych granic jest tzw. punkt potrójny O, w którym współistnieją w równowadze termodynamicznej wszystkie trzy fazy: stała, ciekła i gazowa, drugą — punkt krytyczny K, w którym zanika już różnica między fazą ciekłą a gazową. Gdy prężność pary nasyconej osiągnie wartość ciśnienia zewnętrznego, które w większości przypadków destylacji zbliżone jest do 1 Atm, wówczas ciecz paruje nie tylko na powierzchni, lecz w całej swej



Rys. 1.

masie, o czym świadczą powstające wewnątrz pęcherze. Proces taki nazywamy wrzeniem, a właściwą dla niego temperaturę — temperaturą wrzenia T_w (punkt W na rys. 1).

Matematyczną zależność prężności pary nasyconej od temperatury przedstawia wzór Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \qquad [3]$$

gdzie: R — stała gazowa, T — temperatura bezwzględna w °K.

Zakładając, że w wąskich granicach temperatury ciepło parowania L jest stałe, równanie to można scałkować

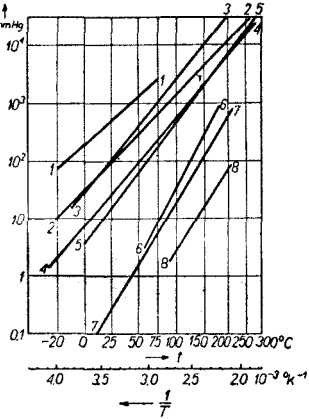
$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \text{const}$$

Zmieniwszy logartym naturalny na dziesiętny i połączywszy wielkości stałe otrzyma się ostatecznie wzór

$$\lg p = A - \frac{B}{T} \qquad [4]$$

w którym A = const jako stała całkowania i $B = \frac{L}{2{,}303 \cdot R}$ są stałymi charakterystycznymi dla danej substancji.

Zamiast wykresu $p = f(T)$ w praktyce stosuje się często wykres logarytmu ciśnienia jako funkcji odwrotności temperatury $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ lub też $p = f(T)$, ale z zastosowaniem skali logarytmicznej (rys. 2). Wykres ten jako linia prosta jest znacznie dogodniejszy. W przypadku destylacji pod ciśnieniem zbliżonym do 1 Atm można posługiwać się wzorem bardziej uproszczonym. Równanie [3] ze względu na małe zmiany temperatury wrzenia ΔT, spowodowane nieznacznymi zmianami ciśnienia Δp, można przedstawić w postaci



Rys. 2. *1* — pentan, *2* — czterochlorek węgla, *3* — etanol, *4* — toluen, *5* — kwas octowy, *6* — fenol, *7* — nitrobenzen, *8* — tetralina.

$$\Delta T = \frac{RT \cdot \Delta p}{\frac{L}{T} \cdot p}$$

Według reguły Troutona: $\frac{L}{T} = 21$ cal/°K mol; $R = 2$ cal/°K mol; $p = 760$ mm Hg.

Podstawiając te dane otrzymuje się ostatecznie

$$\Delta T = 0{,}00012 \cdot T \cdot \Delta p$$

Dla substancji zasocjowanych, jak np. wody, alkoholi, kwasów karboksylowych, słuszny jest raczej wzór

$$\Delta T = 0{,}00010 \cdot T \cdot \Delta p$$

Przegrzanie cieczy

Przegrzanie cieczy jest jednym z najbardziej kłopotliwych zjawisk towarzyszących destylacji. Spowodowane jest ono znacznym opóźnieniem w ustalaniu się stanu równowagi pomiędzy fazą ciekłą a gazową. Ciecz w sprzyjających warunkach może być przegrzana do znacznie wyższej temperatury od tej, jaka odpowiada wrzeniu pod danym ciśnieniem zewnętrznym, i mimo to wrzeć nie będzie. Warunki te można stworzyć ogrzewając np. odpowietrzoną ciecz w naczyniu o czystych i gładkich ścianach, które nie posiada żadnych rys, wgłębień czy też załamań ułatwiających powstawanie pęcherzyków pary.

Opóźnienie w wytwarzaniu się fazy gazowej wewnątrz cieczy stanowi część ogólnego problemu związanego z trudnościami napotykanymi w chwili powstawania nowych faz, z trudnościami spowodowanymi głównie działaniem napięcia powierzchniowego. Aby wrzenie mogło się rozpocząć, konieczne jest wytworzenie się wewnątrz cieczy bardzo drobnych pęcherzyków, które na skutek działania napięcia powierzchniowego mają skłonność do ponownego zaniku, ale które po przekroczeniu pewnej krytycznej wielkości mogą już rosnąć nieograniczenie. Związany z tym proces parowania dzięki zużyciu energii cieplnej powoduje oziębienie powierzchni cieczy w pęcherzykach, zahamowanie parowania, a więc także i dalszego ich wzrostu. Inaczej jednak będzie się przedstawiała sytuacja w przypadku cieczy przegrzanej, gdzie powstanie tych drobnych pęcherzyków zostało opóźnione. Z chwilą gdy się one wreszcie pojawią i przekroczą swój krytyczny rozmiar, następuje ich gwałtowny niczym nie hamowany wzrost, energia wewnętrzna bowiem cieczy przegrzanej jest i tak nienormalnie wysoka, a temperatura cieczy wyższa od właściwej dla danego ciśnienia zewnętrznego temperatury wrzenia. Zazwyczaj powoduje to wyrzucenie znacznej ilości cieczy na zewnątrz, w szczególnych zaś przypadkach — rozerwanie całego naczynia. Aby uniknąć przegrzania, należy zastosować środki ułatwiające powstanie (chociażby w niewielkiej ilości) drobnych pęcherzyków — tzw. „zarodków" fazy gazo-

wej — które samorzutnie mogą pojawić się jedynie wskutek raptownej zmiany zagęszczenia cząsteczek wewnątrz cieczy. Efekt ten może być uzyskany, np. przez zwykły wstrząs lub działanie ultradźwięków. Powstawanie pęcherzyków ułatwione jest również w obecności ciał o ostrych kantach, pokrytych szczelinami lub drobnymi, kapilarnymi zagłębieniami. Najskuteczniejszy jednak i najczęściej stosowany sposób polega na wprowadzeniu do cieczy ciał porowatych, jak np. niepolewanej porcelany, pumeksu lub jednostronnie zatopionych kapilar. Wydobywające się z nich w czasie ogrzewania pęcherzyki powietrza stają się zaczątkiem dużych pęcherzy pary ułatwiając w ten sposób normalne wrzenie.

Destylacja mieszanin

Destylacja nie polega na odparowaniu czystych chemicznie cieczy, lecz sprowadza się praktycznie do stosowania tego zabiegu w odniesieniu do mieszanin i rozdziału ich na poszczególne składniki. Dają się w niej wyróżnić dwie zasadnicze czynności: przeprowadzenie cieczy w stan pary i skroplenie pary w oddzielnej części aparatu. Aby zrozumieć, w jaki sposób proces ten może przyczynić się do rozdzielenia mieszanin, należy poznać dwa prawa.

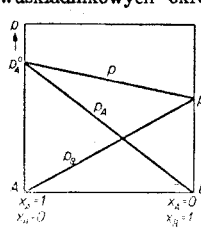
Prawo Daltona, według którego całkowite ciśnienie p mieszaniny gazów równa się sumie ich ciśnień cząstkowych p_i; ciśnienie cząstkowe p_i gazu „i" określa się jako ciśnienie, które wywierałby gaz, gdyby w tej ilości w jakiej jest w mieszaninie sam zajmował całą objętość w danej temperaturze

$$p = p_1 + p_2 + \cdots \qquad p = \Sigma p_i$$

Prawo Raoulta dotyczące mieszanin dwuskładnikowych określa, że prężność cząstkowa pary danego składnika jest proporcjonalna do jego zawartości w mieszaninie i równa się prężności pary nasyconej czystego składnika, pomnożonej przez jego ułamek molowy

$$p_A = p_A^0 \cdot X_A; \qquad p_B = p_B^0 \cdot X_B$$

gdzie: p_A i p_B — prężności cząstkowe par składników A i B w roztworze, p_A^0 i p_B^0 — prężności par nasyconych czystych składników X_A i X_B — ich ułamki molowe.



Rys. 3.

Prawo Raoulta jest zilustrowane (rys. 3) wykresem przedstawiającym zależność prężności pary nasyconej roztworu dwuskładnikowego cieczy A i B od jego składu. Na odcinku AB odłożone są ułamki molowe obydwu cieczy. Punkt A charakteryzuje czystą ciecz A ($X_A = 1$,

$X_B = 0$), punkt B — czystą ciecz B. Wszystkie punkty pośrednie, odpowiadają mieszaninie, przy czym zawartość danego składnika maleje proporcjonalnie do odległości począwszy od odpowiedniego punktu krańcowego. Wykreślone powyżej odcinki p_A i p_B wyrażają zmianę prężności cząstkowych par cieczy A i B od zera do maksymalnych wartości p_A^0 i p_B^0; p charakteryzuje prężność sumaryczną

$$p = p_A + p_B = p_A^0 \cdot X_A + p_B^0 \cdot X_B$$

Znając wartość p_A^0 i p_B^0 oraz skład cieczy X_A i X_B bardzo łatwo można obliczyć skład pary charakteryzowany ułamkami molowymi X'_A i X'_B

$$X'_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A^0}{p} \cdot X_A; \quad X'_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B^0}{p} \cdot X_B$$

Ciecz A jest bardziej lotna, tzn. $p_A^0 > p_B^0$

$$\frac{X'_A}{X'_B} \cdot \frac{X_B}{X_A} = \frac{p_A^0}{p_B^0} > 1$$

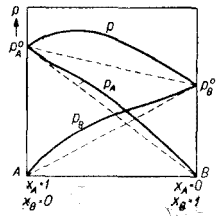
a ponieważ $X_A + X_B = X'_A + X'_B = 1$

więc $X'_A > X_A; \qquad X'_B < X_B$

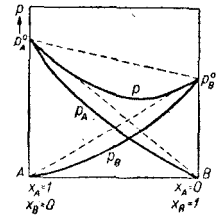
Para jest bogatsza od mieszaniny wyjściowej w składnik bardziej lotny A, natomiast ciecz pozostała po częściowym wyparowaniu — w składnik mniej lotny B.

Roztworów cieczy, w stosunku do których można zastosować prawo Raoulta, jest mało. Należą do nich zazwyczaj substancje pokrewne chemicznie, jak np. heptan i heksan w temp. 30°, bromek i jodek etylu w temp. 30°, chlorek i bromek butylu w temp. 50°, których cząsteczki w stanie czystym (A—A, B—B) oddziaływują na siebie z taką samą mniej więcej siłą jak cząsteczki zmieszane (A—B). W przypadku gdy siły działające między tymi samymi cząsteczkami będą większe od sił działających między cząsteczkami różnymi, wówczas można zaobserwować odchylenia dodatnie od prawa Raoulta — prężność pary mieszaniny wzrośnie ponad prężność przewidywaną (rys. 4). W razie dużych zmian, jak np. w przypadku heptanu i etanolu lub siarczku węgla i acetonu, dla pewnego składu występuje maksimum prężności pary. Gdy odchylenia są niewielkie, jak np. dla heptanu i czterochlorku węgla, maksimum nie wystąpi. Mieszaniny dające odchylenia dodatnie są bardzo często spotykane i stanowią zdecydowaną większość wszystkich przypadków. Gdy stosunek sił międzycząsteczkowych będzie odwrotny do omawianego powyżej, pojawią się odchylenia ujemne (rys. 5). Dają je np. ciecze: pirydyna i kwas mrówkowy, chloroform i eter, aceton i chloroform. Dla niektórych mieszanin wystąpią minima prężności pary.

Interpretacja fizyczna odchyleń od prawa Raoulta jest dość prosta. Gdy w przypadku zmieszania dwu cieczy siły międzycząsteczkowe ulegną zmniejszeniu, wówczas cząsteczkom łatwiej jest przejść do fazy gazowej



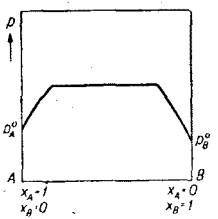
Rys. 4.



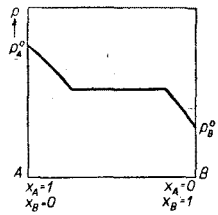
Rys. 5.

i w związku z tym nastąpi wzrost sumarycznej prężności pary nasyconej. Jeśli natomiast siły te się zwiększą, to cząsteczki będą mocniej przytrzymywane w cieczy, co wpłynie na obniżenie prężności pary mieszaniny.

Gdy oddziaływania międzycząsteczkowe są szczególnie małe i zmieszane substancje różnią się znacznie pod względem swych własności, a zwłaszcza gdy jedna z nich jest zasocjowana, ciecze wykażą ograniczoną mieszalność. Pojawi się heterofazowy, dwuwarstwowy układ złożony z roztworów tych cieczy w sobie (lub nawet czystych cieczy), charakteryzujący się w danej



Rys. 6.

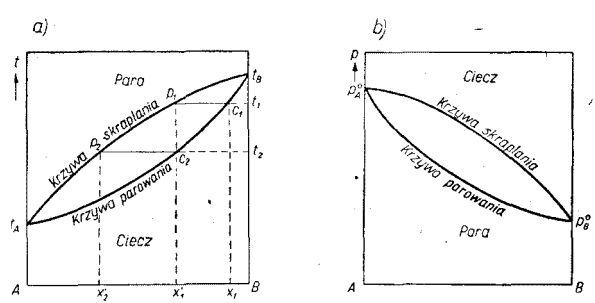


Rys. 7

temperaturze płaskim maksimum rozciągniętym na znaczny obszar stężeń. Przykładami substancji podlegających temu zjawisku, zwanemu h e t e r o a z e o t r o p i ą (rys. 6), są np. izopentan i nitrobenzen, woda i nikotyna. Często można również zaobserwować analogiczną, poziomą część krzywej prężności pary, położoną jednak między prężnościami par czystych składników (h e t e r o z e o t r o p i a — rys. 7).

Znany fakt, że para jest bogatsza w ten składnik, którego dodatek do

mieszaniny cieczy powoduje wzrost ogólnej prężności pary (prawo Konowałowa), pozwala przypuszczać, iż proces destylacji można zastosować do rozdzielenia składników. Niestety, jednorazowe odparowanie części cieczy i skroplenie pary w oddzielnym naczyniu nie doprowadza do zupełnego rozdziału. Można to osiągnąć dopiero przez wielokrotne powtarzanie tego zabiegu, ale nie we wszystkich przypadkach. Dla należytego zbadania poruszonego zagadnienia należy posłużyć się wykresami zależności temperatury wrzenia pod danym ciśnieniem lub — prężności pary w danej temperaturze od składu mieszaniny (rys. 8 a i b). Obok krzywej charakteryzującej ciecz, znanej już z poprzednich rysunków (rys. 2, 3, 4, 5, 6), wykre-



Rys. 8.

ślono także krzywą charakterystyczną dla pary. Pierwsza z nich nosi nazwę krzywej parowania (temperatur wrzenia), druga — krzywej skraplania (temperatur kondensacji). Ponieważ niższej temperaturze wrzenia odpowiada wyższa prężność pary i odwrotnie, wykres przedstawiony na rys. 8a z uwagi na kształt jest odwrotnością wykresu uwidocznionego na rys. 8b, z powodzeniem można więc ograniczyć się tylko do jednego z tych wykresów. Rozróżnia się kilka podstawowych typów ciekłych mieszanin.

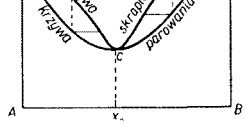
Mieszaniny o nieograniczonej mieszalności, dla których temperatura wrzenia wzrasta prawidłowo. Homozeotropia

Krzywe parowania i skraplania tworzą tzw. „rybkę" (rys. 8a), której wnętrze odpowiada obszarowi dwufazowemu ciecz-para. Punkty p_1, c_1 i p_2, c_2 połączone poziomymi odcinkami izoterm odzwierciedlają skład pary x'_1, x'_2 i cieczy x_1, x_2 w danych temperaturach t_1 i t_2. Odparowując roztwór o składzie x_1 otrzymamy parę o składzie $x'_1 = x_2$ bogatszą w skład-

nik bardziej lotny *A*. Skraplając ją w osobnym naczyniu i ponownie odparowując otrzymamy parę o składzie x'_2 zawierającą znów więcej *A* itd. Pozostała w naczyniu ciecz bogaci się w miarę trwania destylacji w składnik mniej lotny *B*. Powtarzając ten zabieg wielokrotnie można praktycznie rozdzielić mieszaninę na czyste składniki. Będzie to tym łatwiejsze, im większe wystąpią różnice w składzie cieczy i pary, czyli im dalej będą od siebie odsunięte krzywe parowania i skraplania. Przykładami mieszanin tego typu są: benzen i siarczek węgla, benzen i toluen, chloroform i czterochlorek węgla, aceton i woda, chlorobenzen i bromobenzen.

Mieszaniny cieczy o nieograniczonej rozpuszczalności, dające minimum temperatury wrzenia. Homoazeotropia dodatnia

Wykres składa się z dwóch „rybek" (rys. 9) połączonych w punkcie *C* tzw. punktem azeotropowym posiadającym tę własność, że skład pary jest w nim identyczny ze składem cieczy. Mieszaniny takiej nie można rozdzielić przez destylację. Zachowuje się ona podobnie jak substancja chemicznie czysta. Jeśli skład jej jest zbliżony do składu *A*, to za pomocą wielokrotnej destylacji można ją rozdzielić na azeotrop i czysty składnik *A*. Podobnie mieszaniny położone po drugiej stronie punktu *C* dają się rozdzielić na azeotrop i czysty składnik *B*. Klasycznym przykładem takich mieszanin jest roztwór wody i alkoholu etylowego jak również alkoholu metylowego i jodku metylu, benzenu i cykloheksanu, alkoholu etylowego i chloroformu, kwasu octowego i toluenu.



Rys. 9.

Mieszaniny cieczy o nieograniczonej rozpuszczalności, dające maksimum temperatury wrzenia. Homoazeotropia ujemna

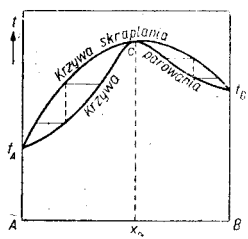
Przypadek ten jest bardzo podobny do poprzedniego (rys. 10), różni się tylko tym, że przy rozdziale mieszaniny na azeotrop i czyste składniki te ostatnie uprzednio pozostawały w aparacie destylacyjnym, obecnie zaś pozostaje w aparacie azeotrop, jako wyżej wrzący. Mieszaniny tego typu tworzą: woda i kwas mrówkowy, kwas octowy i pirydyna, chloroform i octan metylu, fenol i anilina.

W celu rozdzielenia mieszanin azeotropowych należy zastosować środki specjalne, do których należą:

Zmiana ciśnienia zewnętrznego, gdyż — jak wykazało doświadczenie — położenie punktu azeotropowego ulega wówczas przesunięciu. Sposób ten

nie doprowadza jednak do zupełnego rozdziału, lecz umożliwia jedynie zmianę składu azeotropu w żądanym kierunku.

Prowadzenie destylacji po dodaniu trzeciej cieczy tworzącej z dwiema poprzednimi azeotrop trójskładnikowy o temperaturze wrzenia odpowiednio zmienionej, aby łatwo można go było oddestylować od reszty składników. Skład tego azeotropu musi być taki, aby razem z nim mógł być całkowicie odparowany jeden ze składników pierwotnej mieszaniny. Przykładem takiego sposobu jest usuwanie wody z 96-proc. alkoholu etylowego przez destylację z benzenem.



Rys. 10.

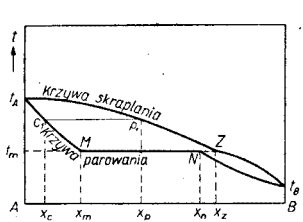
Usunięcie jednego ze składników mieszaniny azeotropowej można osiągnąć:

1. niszcząc go chemicznie lub przeprowadzając w inną substancję, co oczywiście zmienia zasadniczo warunki destylacji,
2. przez selektywną adsorpcję lub absorpcję,
3. przez frakcyjną krystalizaeję.

Rozdzielenie heterofazowych mieszanin cieczy o ograniczonej rozpuszczalności jest nieco bardziej skomplikowane od przypadków omówionych dotychczas.

Heterozeotropia

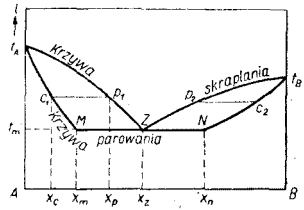
Destylując ciecz o składzie X_c (rys. 11) bogatszą w składnik A niż ciecz X_m otrzymujemy parę o składzie X_r, po skropleniu której w osobnym odbieralniku wytworzą się dwie warstwy roztworów użytych substancji rozpuszczonych w sobie. Mieszanina ta ogrzana do temperatury t_m, gdy obydwie fazy ciekłe osiągną skład X_m i X_n, wrze tworząc parę o składzie X_z. Podobny efekt osiąga się wówczas, gdy skład pierwotnej mieszaniny zawarty jest między punktami M i N. Kilkakrotne odparowanie i skraplanie doprowadza do rozdzielenia składników. Poza tym, że faza ciekła może rozdzielać się na dwie warstwy, co pociąga za sobą chwilowe ustalenie się temperatury wrzenia, przypadek ten niczym nie różni się od przypadku pierwszego. Przykładem tych mieszanin są nitrobenzen i izopentan, woda i nikotyna, izopentan i kwas dwuchlorooctowy.



Rys. 11.

Heteroazeotropia

Jest zbliżona do przypadku drugiego (rys. 12) z tą zasadniczą różnicą, że ciekła mieszanina, podobnie jak poprzednio, może rozdzielać się na dwie warstwy, które doprowadzone do stanu wrzenia dają parę o niezmienionym składzie X_z. Stan ten ulegnie zmianie tylko wówczas, gdy na skutek ciągłego usuwania pary zniknie jedna z faz ciekłych. Destylacja nie doprowadzi tu do zupełnego rozdziału mieszaniny na składniki czyste. Za przykład mieszanin tego typu mogą służyć: woda i anilina, woda i octan etylu, woda i alkohol izobutylowy.



Rys. 12.

Destylacja cieczy nie mieszających się z sobą

Sumaryczna prężność pary równa jest sumie prężności cząstkowych właściwych dla danej temperatury i nie zależy od ilości tych cieczy.

Jako uzupełnienie powyższego zestawienia można przytoczyć typ roztworu, w którym jeden ze składników jest nielotny. Wyodrębnia się go bardzo łatwo przez zwykłe odparowanie składników lotnych.

Destylacja frakcyjna. Rektyfikacja

Wielokrotne powtarzanie procesu odparowania i skraplania doprowadza często do rozdzielenia mieszaniny na składniki, jest to jednak, nawet dla mieszanin dwuskładnikowych, bardzo uciążliwe i wymaga długiego okresu czasu. Wraz ze wzrostem liczby składników napotyka się oczywiście większe trudności. Problem ten w sposób zasadniczy rozwiązało dopiero zastosowanie tzw. destylacji frakcyjnej, która oznacza całkowity proces rozdziału mieszaniny przeprowadzany najczęściej w jednym aparacie; w wyniku tego procesu otrzymuje się szereg określonych, wyraźnie różniących się od siebie frakcji wrzących w wąskich granicach temperatur. Osiąga się to przez skroplenie pary i zawrócenie części powstałej w ten sposób cieczy do kolby destylacyjnej poprzez specjalne urządzenie zwane kolumną destylacyjną lub rektyfikacyjną. Kolumna ta posiada budowę umożliwiającą dostatecznie dobry kontakt pomiędzy spływającą z góry cieczą a wstępującą do góry parą, w wyniku czego stykające się fazy zbliżają się do stanu równowagi. Przy wzajemnym ruchu przeciwprądowym następuje ciągła wymiana zarówno cieplna, jak i materiałowa, w wyniku której para wzbogaca się w składniki bardziej lotne, natomiast spływająca ciecz — w składniki mniej lotne. Kolumna w miarę możności po-

winna pracować adiabatycznie. Część skroplin zawracanych do kolumny w porównaniu z całkowitą ilością odbieranego kondensatu określa tzw. współczynnik lub stopień deflegmacji, od którego wielkości zależy dokładność rozdziału na poszczególne frakcje jak również czas trwania i koszty destylacji. Przy dużym współczynniku deflegmacji dokładność rozdziału wzrasta kosztem czasu i ilości zużytej energii cieplnej.

Nazwa rektyfikacja jest właściwie synonimem destylacji frakcyjnej; jednak przez niektórych autorów nazwa ta używana jest w węższym znaczeniu procesu wzbogacania pary w składniki bardziej lotne, zachodzącego w samej tylko kolumnie.

Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem

Teoretyczne podstawy tej destylacji zostały już omówione powyżej. Destylację tego rodzaju stosuje się do rozdzielania wysokowrzących substancji, które pozostając przez pewien czas w stanie wrzenia pod ciśnieniem normalnym ulegają rozkładowi, polimeryzacji lub innej przemianie chemicznej. Pożądaną temperaturę wrzenia uzyskuje się przez odpowiednie zmniejszenie ciśnienia zewnętrznego. Należy posługiwać się wzorem [4] lub wprost wykresem $p = f(T)$ przedstawionym na rys. 1 (krzywa OK) lub na rys. 2.

Destylacja z parą wodną

Destylacja tego rodzaju jest jednym ze sposobów obniżenia temperatury wrzenia, a więc stosuje się ją do oczyszczania i rozdzielania tych substancji omówionych powyżej, których dodatkową cechą jest to, że nie mieszają się zupełnie lub w bardzo nieznacznym stopniu z wodą i nie podlegają jej chemicznemu działaniu. Wypadkowa prężność pary nasyconej równa ciśnieniu zewnętrznemu jest sumą prężności cząstkowych substancji A poddanej destylacji i wody w

$$p = p_A + p_w = 1 \text{ Atm}$$

Wrzenie przebiega w temperaturze niższej niż miałoby to miejsce w odniesieniu do każdego ze składników oddestylowywanych osobno pod ciśnieniem normalnym — w temperaturze odpowiadającej ich prężnościom cząstkowym p_A i p_w.

Skład pary, a więc i skład skroplin oblicza się według wzoru

$$\frac{n_A}{n_w} = \frac{p_A}{p_w}$$

n_A i n_w — liczby moli substancji A i wody,

lub operując jednostkami masy m

$$\frac{m_A}{m_w} = \frac{M_A \cdot p_A}{18 \cdot p_w}$$

M_A — ciężar cząsteczkowy substancji A.

Procentową zawartość składnika wysokowrzącego A można zwiększyć zwiększając p_A w stosunku do p_w. Daje się to osiągnąć stosując zamiast pary zwykłej parę przegrzaną.

Destylacja cząsteczkowa

Jest to destylacja prowadzona pod bardzo niskim ciśnieniem zewnętrznym rzędu 0,001 mm Hg, różniąca się co do swego mechanizmu od omówionych uprzednio destylacji prowadzonych pod większymi ciśnieniami. W tych ostatnich przypadkach punkt wrzenia charakteryzujący stan równowagi dynamicznej był bardzo ściśle określony; danemu ciśnieniu zewnętrznemu odpowiadała pewna stała temperatura wrzenia. W przeciwieństwie do tego destylacja cząsteczkowa nie ma dokładnie zdefiniowanej temperatury, w której proces się rozpoczyna, a właściwie zachodzi ona zawsze, jeżeli istnieje tylko różnica temperatur między powierzchnią kondensującą a substancją parującą. Pod bardzo niskim ciśnieniem towarzyszącym destylacji nie ma już rozpuszczonego powietrza, którego pęcherzyki mogłyby zapoczątkować wrzenie w całej masie, i odparowanie zachodzi jedynie na powierzchni. Opuszczające powierzchnię cząsteczki poruszają się ruchem prostoliniowym aż do chwili zderzenia z innymi cząsteczkami lub ze ścianką naczynia. *Zasięg swobodnego poruszania* się cząsteczek charakteryzuje odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia, tzw. średnią droga swobodna. Ustawienie obok parującej powierzchni silnie chłodzonej ścianki kondensującej w odległości mniejszej od średniej drogi swobodnej powoduje, że cząsteczki bez przeszkód osiadają na ściance, tracą znaczną część swojej energii i praktycznie nie mogą już wyparować oraz powrócić do wysyłającej je powierzchni. W tych warunkach nie ustali się oczywiście stan dynamicznej równowagi, właściwy dla wyższych ciśnień.

Szybkość destylacji określa wzór Langmuira

$$v = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

w którym v — ilość moli substancji parujących w ciągu sekundy z 1 cm² powierzchni, p — ciśnienie w dynach na cm², M — ciężar cząsteczkowy substancji, R — stała gazowa, T — temperatura bezwzględna.

W przypadku mieszaniny szybkości parowania poszczególnych składników w danej temperaturze będą proporcjonalne do ilorazów ciśnień cząstkowych i pierwiastków z ich ciężarów cząsteczkowych $\frac{p_i}{\sqrt{M_i}}$. Wyzyskując różnice w ich wartościach można rozdzielić mieszaninę, jednak na ogół trudno jest to zrealizować podczas pojedynczej destylacji i dopiero kilkakrotne jej powtarzanie pozwala ten cel osiągnąć. Istnieją sposoby umożliwiające jednoczesne przeprowadzenie tego w jednym aparacie.

Destylacja cząsteczkowa stosowana jest do oczyszczania i rozdzielania tych wielkocząsteczkowych substancji (bardzo wrażliwych na działanie temperatury), do których nie można z dobrym skutkiem zastosować żadnej innej metody destylacji. Obniżenie temperatury jest tu bardzo znaczne i w niektórych przypadkach wynosi 200—300°.

KRYSTALIZACJA

Topnienie i krzepnięcie

Topnieniem nazywamy przemianę ciała stałego w ciecz, podczas gdy proces odwrotny — przejście cieczy w ciało stałe — określamy jako krzepnięcie. Przemianom tym towarzyszy wyraźna i raptowna zmiana własności przechodzących w siebie faz, podobnie jak w procesie parowania czy też skraplania, połączona z efektem cieplnym — dodatnim w przypadku topnienia (pochłanianie ciepła z otoczenia), ujemnym w przypadku krzepnięcia (wydzielanie go na zewnątrz). Ciepło topnienia jest równe co do swej bezwzględnej wartości ciepłu krzepnięcia. Oznacza się je zwykle symbolem L_t.

Aby zrozumieć mechanizm wspomnianych procesów, należy poznać budowę obydwu faz — stałej i ciekłej — w pobliżu temperatury topnienia.

Nazwę ciało stałe w popularnym ujęciu tego słowa przypisuje się wszystkim odmianom materii mającym w danych warunkach zdolność zachowywania swej objętości i kształtu. W ścisłym znaczeniu utożsamia się je jednak z pojęciem ciała krystalicznego, które odznacza się uporządkowanym ułożeniem elementów swej budowy (atomów, cząsteczek, jonów) według pewnych, określonych prawideł geometrycznych w sieci krystalicznej. Pewne substancje przypominające pozornie ciała stałe, jak np. szkła, smoły, żywice, są właściwie przechłodzonymi cieczami o bardzo dużej lepkości utrudniającej zmianę kształtu pod działaniem sił zewnętrznych. Ciała te zwane bezpostaciowymi nie wykazują też takiej regularności w swej budowie wewnętrznej jak kryształy.

W przeciwieństwie do ciał stałych cząsteczki cieczy nie tworzą sieci krystalicznych, nie są ułożone prawidłowo i mogą zmieniać swoje położenia. Jednak jak wykazały badania struktury różnych cieczy za pomocą promieni X, pewną szczątkową regularność można wykryć także i w tych substancjach, ale w bardzo małych obszarach (mikrokryształki). To podobieństwo do ciał stałych występuje szczególnie wyraźnie w temperaturze niewiele wyższej od temperatury topnienia. Cząsteczki cieczy są bardzo zbliżone do siebie i poruszają się w sferze silnego wzajemnego oddziaływania. Nadaje to cieczy szereg charakterystycznych własności odróżniających ją od innych stanów skupienia.

Ogrzewając ciało stałe pod pewnym ciśnieniem zwiększa się energię wewnętrzną jego cząsteczek wprawiając je w coraz intensywniejszy ruch drgający i powoduje opuszczenie przez niektóre z nich miejsca zajmowanego w sieci krystalicznej. W pewnej określonej temperaturze doprowadza to do całkowitego zniszczenia struktury siatkowej, czyli do stopienia kryształu. Proces ten wiąże się ze zmianą stopnia uporządkowania cząsteczek, który maleje wraz ze wzrostem temperatury już w ciele stałym, a po osiągnięciu temperatury topnienia staje się łatwo dostrzegalny. Dalsze ogrzewanie i spadek stopnia uporządkowania przyczyniają się jedynie do zamiany cieczy podobnej do ciała stałego, jaką jest w pobliżu punktu topnienia, w ciecz podobną do silnie sprężonego gazu (stan cieczy w pobliżu punktu krytycznego).

Temperatura topnienia ulega nieznacznej tylko zmianie wraz ze zmianą ciśnienia (krzywa *OL* na rys. 1) i przy krystalizacji prowadzonej w zwykłych warunkach wpływ ten można zupełnie pominąć.

Krystalizacja mieszanin

Równowaga zachodząca pomiędzy ciałem stałym a cieczą jest dla układów wielcskładnikowych bardziej złożona od równowagi dla substancji czystych. Już najprostsze z nich układy dwuskładnikowe dają dużą rozmaitość możliwych przypadków współistnienia obydwu faz ciekłej i stałej, o wiele bogatszą od analogicznej dla cieczy i gazu.

Ze względów czysto praktycznych przy opisie zachodzących przemian fazowych oraz biorących w nich udział składników wprowadzono różne nazwy oznaczające nieraz to samo pojęcie w odmiennym jednak zastosowaniu. Należy zachować dużą ostrożność, aby sugerując się nazwą nie wnioskować o różnym mechanizmie zachodzących tu procesów ani też nie mylić ich ze sobą.

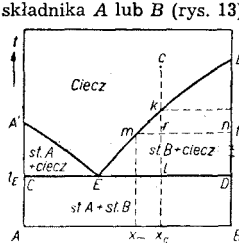
Gdy obydwa składniki mieszaniny są do siebie podobne pod względem własności fizycznych i chemicznych, np. są metalami, solami lub związkami organicznymi o niezbyt różniących się temperaturach topnienia, traktuje się je jednakowo jako składniki równorzędne nawet w przypadku znacznej przewagi ilościowej jednego z tych składników. Odpowiednie terminy określające przemiany fazowe (topnienie, krzepnięcie) są takie same jak dla substancji czystych. Krzywe charakteryzujące zależność zmiany temperatury topnienia lub krzepnięcia od składu mieszaniny noszą nazwę krzywych topnienia albo krzepnięcia. Gdy obydwie substancje są różne, jak np. woda i chlorek sodowy, benzen i antracen, składnik łatwiej topliwy przyjęto uznawać za rozpuszczalnik, składnik zaś trudniej topliwy — za substancję rozpuszczoną. Nomenklatura ta nie budzi absolutnie żadnych

zastrzeżeń, gdy składnika pierwszego jest znacznie więcej niż drugiego. Ciekłą mieszaninę pozostającą w równowadze ze składnikiem trudniej topliwym nazywa się jego r o z t w o r e m n a s y c o n y m, a krzywą wyrażającą zależność składu tego roztworu od temperatury — krzywą r o z p u s z c z a l n o ś c i. Należy jednak podkreślić, że pomiędzy obydwoma typami mieszanin nie ma ostrej i wyraźnej granicy, więc w wielu przypadkach, szczególnie gdy obydwie substancje występują w jednakowych mniej więcej ilościach, podział na rozpuszczalnik i ciało rozpuszczane oraz odróżnianie krzywych krzepnięcia i rozpuszczalności jest kwestią dowolnej interpretacji procesu. Zazwyczaj krzywą obrazującą wydzielanie się z roztworu substancji rozpuszczonej nazywa się krzywą rozpuszczalności, a krzywą wyrażającą wydzielanie się z roztworu czystego rozpuszczalnika — krzywą krzepnięcia.

Krystalizacja mieszanin ma bardzo duże znaczenie, jest bowiem najczęściej stosowaną metodą wydzielania z nich czystych składników. Racjonalne posługiwanie się tą metodą uwarunkowane jest znajomością wykresów zależności temperatury topnienia lub krzepnięcia od składu mieszaniny. Można wyróżnić szereg charakterystycznych typów układów dwuskładnikowych, które obejmują większość spotykanych przypadków. Odpowiadające im, a podane tu wykresy zostały nieco przejaskrawione w miejscach najbardziej charakterystycznych. Bardziej złożone wykresy rzeczywiste stanowią często połączony obraz kilku typów prostych.

Składniki mieszają się bez ograniczeń w stanie ciekłym, a nie mieszają się zupełnie w stanie stałym

Mieszaniny tego typu są bardzo dogodne do wydzielania czystego składnika *A* lub *B* (rys. 13), co często jest jedynym celem danego zabiegu stosowanego w preparatyce. Jeśli skład roztworu będzie odpowiedni, to żądana substancja wydzieli się w stanie czystym. Niestety, zupełnego rozdziału za pomocą wielokrotnej nawet krystalizacji nie jesteśmy w stanie osiągnąć.



Rys. 13.

Punkty *A'* i *B'* oznaczają temperatury topnienia czystych składników *A* i *B*. W miarę zwiększania się zawartości *B* w cieczy bogatej w składnik *A* zmienia się jej temperatura krzepnięcia i skład wzdłuż linii *A'E*. Podobnie dzieje się z cieczą bogatą w składnik *B*, zmieniającą się wzdłuż linii *B'E*. Ochładzając ciecz o składzie X_c po pionowej *ck* dochodzimy do punktu *k*, w którym wydzieli się pierwszy kryształ czystego składnika *B*. Dalszy spadek temperatury przy niezmienionych warunkach

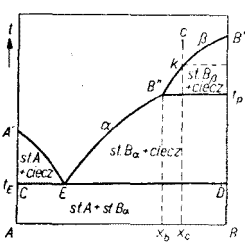
studzenia będzie przebiegał znacznie wolniej wskutek wydzielania ciepła krzepnięcia. Ciecz będzie ubożała w substancję B zmieniając swój skład wzdłuż linii kE. W punkcie E, w tzw. punkcie eutektycznym, obok substancji B wydzieli się także czysty składnik A i aż do zupełnego zestalenia cieczy temperatura t_E oraz skład mieszaniny nie ulegną żadnej zmianie. Związane ze studzeniem straty cieplne pokryte zostaną przez ciepła krzepnięcia obydwu substancji. Zupełnie podobnie przebiegnie proces krzepnięcia cieczy bogatszych w składnik A od mieszaniny eutektycznej.

Linie $A'E$ i $B'E$ tworzące krzywą krzepnięcia charakteryzują skład cieczy będącej w równowadze z wydzielającymi się z niej czystymi kryształami A i B, czyli — mówiąc inaczej — obrazują zmianę temperatury krzepnięcia składników zależnie od składu ciekłego roztworu. Punkt eutektyczny pod ustalonym ciśnieniem jest punktem niezmiennym. Pozostają w nim w równowadze z cieczą dwie czyste fazy stałe o przeciętnym składzie X_E równym składowi cieczy. Linia $A'CEDB'$ jako krzywa topnienia określa skład ciała stałego będącego w równowadze z powstającą z niego w czasie topnienia cieczą. Obszar ponad krzywą krzepnięcia odpowiada fazie ciekłej, obszar poniżej krzywej topnienia — fazie stałej, obszar zaś położony między tymi krzywymi — układowi dwufazowemu ciecz-kryształy. Obniżając temperaturę wzdłuż pionowej ckl dochodzimy do pewnego punktu r, w którym ciecz o składzie X_m w temperaturze t_m będzie pozostawała w równowadze z czystą substancją B. Wzajemny ich ilościowy stosunek wyraża się ilorazem

$$\frac{\text{masa cieczy}}{\text{masa ciała stałego}} = \frac{rn}{rm}$$

Przykładami mieszanin tego typu są o-nitrofenol i p-toluidyna, α-naftol i naftalen, dwufenylometan i naftalen, benzen i chlorek metylu, kamfora i naftalen.

Gdy w rozpatrywanym obszarze temperatur występuje jeden ze składników w dwu różnych postaciach krystalicznych α i β (rys. 14), wówczas wykres ulegnie nieznacznej zmianie. Krzywe $A'E$ i $B''E$ są takie same jak poprzednio. Punkt B'' odpowiada temperaturze t_p przemiany polimorficznej α w β i jest niezmienny pod ustalonym ciśnieniem. Współistnieją w nim w stanie równowagi z cieczą o składzie X_b obydwie formy krystaliczne. Oziębiając ciecz c o składzie X_c dochodzimy do punktu k, w którym wydzieli się pierwszy kryształek odmiany β czystego skład-



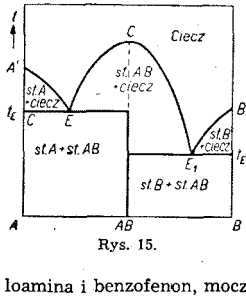
Rys. 14.

nika B; procentowa zawartość tego składnika będzie się zmieniać wzdłuż kB''.

Po dojściu do temperatury t_p i osiągnięciu punktu B'' rozpoczyna się przemiana odmiany β w α i jak długo będzie ona trwała temperatura nie ulegnie żadnej zmianie. Poniżej wydziela się już tylko odmiana α. Przykładów mieszanin tego typu dostarczają np. wszystkie substancje tworzące proste eutektyki z czterochlorkiem węgla, który występuje w dwu różnych odmianach krystalicznych przechodzących w siebie w temp. —48°.

Składniki mieszają się bez ograniczeń w stanie ciekłym, a w stanie stałym tworzą związek trwały

Składniki A i B (rys. 15) tworzą trwały związek AB (możliwy jest oczywiście również i inny stosunek składników w cząsteczce np. AB_2, A_2B, ogólnie A_mB_n), w związku z czym pojawia się w miejscu odpowiadającym jego składowi wyraźne maksimum. Linie $A'E$ i $B'E_1$ przedstawiają towarzyszącą krystalizacji zmianę składu cieczy pozostającej w równowadze z czystymi składnikami A i B, linie CE i CE_1 natomiast — zmianę składu cieczy pozostającej w równowadze ze związkiem AB. Układ posiada dwa punkty eutektyczne E i E_1, w których wydziela się w stałych temperaturach t_E i t_{E_1} mieszanina kryształów A i AB oraz B i AB. Ponieważ związek AB zachowuje się jak każdy z czystych składników A i B, wykres z rys. 15 można traktować jak dwa zestawione ze sobą wykresy typu 1 (rys. 13). Jeśli związek AB jest trwały i w temperaturze topnienia nie ulega rozkładowi, to maksimum jest dość ostre. W przeciwnym jednak razie, gdy następuje częściowy rozkład na składniki obniżające jego temperaturę topnienia, maksimum będzie bardziej zaokrąglone lub nawet wyraźnie spłaszczone. Przykładami opisanych mieszanin są: dwufenyloamina i benzofenon, mocznik i fenol, fenol i p-toluidyna, α-naftol i p-toluidyna, fenol i kwas pikrynowy.

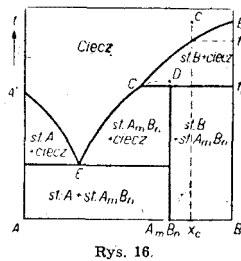


Rys. 15.

Składniki mieszają się bez ograniczeń w stanie ciekłym, a w stanie stałym tworzą związek nietrwały

Przypadek ten różni się od poprzedniego tym, że składniki A i B (rys. 16) tworzą związek nietrwały, ulegający całkowitemu rozkładowi już w temperaturze niższej od przewidywanej temperatury topnienia (punkt D). Stały związek A_mB_n nie może pozostawać w stanie równo-

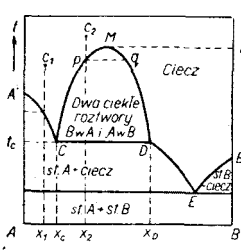
wagi z cieczą o równym mu składzie, czyli nie ma właściwej temperatury topnienia D, lecz jedynie temperaturę pozorną C. Związek ulega rozkładowi w odpowiadającej mu temperaturze t_c lub powstaje ze składników zależnie od tego, czy układ będzie się ogrzewać, czy oziębiać. Pozostają w nim w równowadze z cieczą dwie fazy stałe, układ więc pod ustalonym ciśnieniem jest niezmienny. Przy oziębianiu cieczy o składzie X_C w temperaturze t_k wydzielają się pierwsze kryształki czystego składnika B. W miarę trwania krzepnięcia skład cieczy zmieni się wzdłuż linii $B'C$ aż do punktu C, w którym utrzymywać się będzie stała temperatura t_C do chwili całkowitego wyczerpania się cieczy. Gdyby wyjściowy skład mieszaniny leżał pomiędzy punktami C i D, temperatura utrzymywałaby się na stałym poziomie t_C aż do chwili zupełnej przemiany składnika B w związek, a następnie zaczęłaby opadać aż do punktu eutektycznego E, w którym obok A_mB_n krystalizowałby również czysty składnik A. Za przykład mieszanin tego typu mogą służyć: acetamid i kwas salicylowy, benzen i kwas pikrynowy.



Rys. 16.

Składniki wykazują ograniczoną mieszalność w stanie ciekłym, w stanie stałym zaś nie mieszają się zupełnie

Nowością w tym układzie (rys. 17) jest wystąpienie w pewnym obszarze temperatur i stężeń dwóch faz ciekłych pozostających ze sobą w stanie równowagi. Skład ich przedstawiają linie MC i MD. M jest krytycznym punktem rozpuszczania. Powyżej odpowiadającej mu temperatury t_m ciecz jest zupełnie jednolita, tzn. składniki A i B mieszają się bez ograniczeń. Chłodząc ciecz o składzie X_1 przez wykrystalizowanie czystego składnika A dochodzimy do krzywej $A'C$. Osiągnąwszy w temperaturze t_r punkt C przekraczamy granicę rozpuszczalności składnika B w składniku A i oprócz czystego składnika A powstają dwie ciekłe warstwy o składach odpowiadających punktom C i D. Ponieważ pozostają one ze sobą w stanie równowagi, więc układ pod ustalonym z góry ciśnieniem (zgodnie z regułą faz) jest niezmienny. W miarę ubytku A zwiększa się zawartość warstwy ciekłej o składzie X_D, zmniejsza

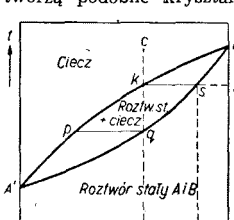


Rys. 17.

się zawartość warstwy o składzie X_C i aż do zupełnego jej zniknięcia temperatura pozostanie stała. Następnie skład warstw zmieniać się będzie wraz ze spadkiem temperatury przy dalszym wydzielaniu czystego składnika A wzdłuż krzywej DE. W punkcie eutektycznym E wykrystalizuje obok niego również czysty składnik B. Przy oziębianiu cieczy o składzie X_2 wytworzy się w punkcie p układ dwufazowy, złożony z dwóch warstw ciekłych, których skład zmienia się wzdłuż linii rC i qD. Po dojściu do temperatury t_e zaczyna wydzielać się czysty składnik A. Dalsza krystalizacja przebiega tak samo jak poprzednio. Dla wyjściowych składów cieczy, leżących na prawo od punktu C, opis krzepnięcia będzie zgodny całkowicie z opisanym poprzednio. Przypadek omówiony poprzednio znany jest organikom jako zjawisko „topnienia pod rozpuszczalnikiem" lub wydzielania się „oleju" w czasie przekrystalizowywania substancji z czystego rozpuszczalnika. Do układów takich można zaliczyć wodę i acetanilid, wodę i kwas benzoesowy, wodę i fenol, benzen i rezorcynę.

Składniki rozpuszczają się bez ograniczeń w stanie ciekłym i stałym

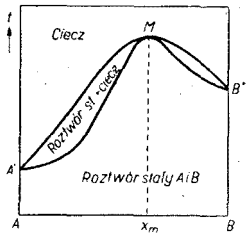
W przypadku gdy obydwa składniki mają zbliżoną budowę chemiczną, tworzą podobne kryształy i posiadają niezbyt różniące się objętości molowe, wówczas wydzielają się one z roztworu nie w postaci czystych składników (jak poprzednio), lecz w postaci roztworów stałych będących jednolitą, rozdrobnioną aż do pojedynczych cząsteczek mieszaniną A i B (rys. 18). Dolna krzywa topnienia i górna krzywa krzepnięcia tworzą taką samą „rybkę" jak w przypadku destylacji (rys. 8a). Zarówno skład cieczy, jak i skład pozostającej z nią w równowadze fazy stałej w miarę topnienia ulegają ciągłej zmianie. Ciecz jest zawsze bogatsza w ten składnik, którego dodatek do układu obniża jego temperaturę topnienia.



Rys. 18.

Oziębiając ciecz o składzie X_c od pewnej temperatury wyjściowej aż do t_k dochodzimy do punktu k, w którym wydzielą się pierwsze kryształy X_s odpowiadające punktowi s. Ponieważ zawierają one więcej substancji B, ciecz w miarę trwania krzepnięcia będzie bogaciła się w substancję A zmieniając swój skład wzdłuż krzywej krzepnięcia, czemu towarzyszy ustawiczny spadek temperatury. Wydzielające się kryształy zmieniają odpowiednio swój skład wzdłuż krzywej topnienia. Ponieważ obydwie krzywe odpowiadają stanowi równowagi, przyjmujemy, że proces trwa dostatecznie długo, aby wydzielone kryształy wskutek dyfuzji mogły wyrównać swój skład i w każdej temperaturze pozostawały w równo-

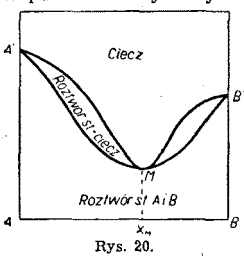
wadze z cieczą. Krzepnięcie zakończy się wówczas w punkcie *q*. W praktyce jednak dyfuzja przebiegająca na ogół wolno nawet w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia nie może wyrównać składu wydzielających się kryształów i proces krzepnięcia zakończy się poniżej punktu *q*. Wnętrze „rybki" odpowiada obszarowi dwufazowemu ciecz-kryształy. Ilościowy stosunek obydwu faz podobnie jak w przypadkach omówionych poprzednio oblicza się na podstawie stosunków odcinków, na jakie prostopadła poprowadzona z punktu *c* dzieli poziome odcinki łączące punkty na krzywej krzepnięcia i topnienia. Roztwory stałe tego typu tworzą np. naftalen i β-naftol, aldehyd α-jednobromocynamonowy i α-jednochlorocynamonowy. Pewne substancje, jak np. D-kamfora i D-borneol, dają bardzo oryginalne roztwory stałe, których skład nie różni się wcale od składu cieczy pozostających z nimi w równowadze. Krzywe krzepnięcia i topnienia zlewają się tworząc jedną linię prostą łączącą punkty topnienia obydwu czystych związków. Niektóre izomery optyczne, np. oksymy D i L-kamfory, o jednakowych temperaturach topnienia tworzą roztwory topiące się i krzepnące w takiej samej temperaturze niezależnie od składu mieszaniny. Krzywe krzepnięcia i topnienia nakładają się na siebie dając jedną poziomą linię prostą.



Rys. 19.

Krzywe krzepnięcia i topnienia tworzą maksimum

Ten typ roztworów, w których dodatek jednego ze składników wpływa na podwyższenie temperatury topnienia składnika drugiego, jest rzadko spotykany. W punkcie maksymalnym *M* (rys. 19) skład obydwu roztworów ciekłego i stałego jest jednakowy. Mieszanina w tym punkcie zachowuje się podobnie jak chemicznie czysta substancja. Przykładami układów tego typu są estry kwasu malonowego wymienionych powyżej optycznych izomerów D i L-borneolu oraz oksymy D i L-karwonu.



Rys. 20.

Krzywe krzepnięcia i topnienia tworzą minimum

Przypadek ten jest odwróceniem przypadku poprzedniego. Dodatek jednej substancji obniża temperaturę topnienia drugiej substancji, punkt *M* (rys. 20) stanowi minimum obydwu krzywych. Mieszaniny topią się w nim lub krzepną bez zmiany składu, a więc tak jak substancje

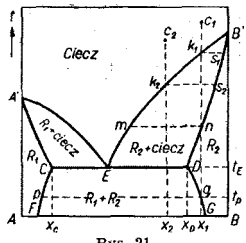
czyste. Należą do nich np. p-chlorojodobenzen i p-dwuchlorobenzen, naftalen i β-naftyloamina.

Składniki mieszają się całkowicie w stanie ciekłym, w stanie stałym zaś wykazują ograniczoną rozpuszczalność

Podobnie jak w pewnym zakresie temperatur zamiast jednolitego roztworu ciekłego pojawiały się dwie warstwy będące nasyconymi roztworami obydwu użytych cieczy w sobie, tak samo mogą powstawać analogiczne, dwufazowe układy w stanie stałym. Składnik A rozpuszcza się w pewnym ograniczonym stopniu w składniku B i odwrotnie. Należy rozróżnić dwa przypadki.

Układ posiada punkt eutektyczny

Rys. 21 stanowi kombinację wykresów właściwych dla typu pierwszego (rys. 13) oraz czwartego (rys. 18) i jest podobny do rysunku charakteryzującego układ heterofazowy (heteroazeotropia — rys. 12) omówiony w rozdziale o teorii destylacji. Linia $A'EB'$ jest krzywą krzepnięcia,natomiast linia $A'CEDB'$ — krzywą topnienia. Nowe, nie występujące dotychczas linie CF i DG, charakteryzują składy roztworów stałych R_1 i R_2, które pozostają ze sobą w stanie równowagi. Z odchylenia ich widać, że wzajemna rozpuszczalność składników w stanie stałym spada wraz z temperaturą. Punkt E jest punktem eutektycznym, w którym współistnieją w równowadze z cieczą o składzie X_E dwie fazy stałe o składach X_C i X_D. Gdyby wzajemna rozpuszczalność obydwu składników mogła wzrastać, odcinek CD stawałby się coraz krótszy, aż wreszcie wykres byłby identyczny z wykresem przedstawionym na rys. 20. Zamiast punktu eutektycznego wystąpiłoby minimum na krzywej krzepnięcia. Gdyby odwrotnie — rozpuszczalność malała, odcinek CD wydłużałby się dając w końcu wykres na rys. 13.



Rys. 21.

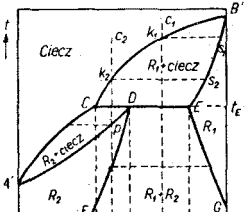
Gdy będziemy studzić ciecz o składzie X_1 leżącym na zewnątrz odcinka CD, krzepnięcie przebiegnie podobnie jak w przypadku przedstawionym na rys. 18.

W punkcie k_1 wydzieli się pierwszy kryształ s_1. W miarę upływu czasu skład cieczy będzie się zmieniał przy ciągle opadającej temperaturze, wzdłuż linii km, a skład kryształów — wzdłuż linii sn i gdy na skutek dyfuzji skład fazy stałej ulegnie wyrównaniu, krzepnięcie zakończy się w punkcie n. Roztwór stały R_2 stygnąc w dalszym ciągu osiąga tempera-

turę t_p, w której ulega rozpadowi na dwa roztwory nasycone A w B i B w A, o składach odpowiadających punktom p i q. Oziębiając ciecz o wyjściowym składzie X_2 otrzymamy w punkcie k_2 kryształy s_2. Wskutek szybszego wyczerpywania się z roztworu B skład cieczy dojdzie do punktu eutektycznego E, w którym w stałej temperaturze t_E krystalizować będą nasycone roztwory X_C i X_D. Przykładami układów tego typu są azobenzen i azoksybenzen, naftalen i kwas jednochlorooctowy.

Układ posiada punkt peritektyczny

Na rys. 22 krzywą krzepnięcia przedstawia $A'CB'$, a krzywa $A'DEB'$ — krzywą topnienia. Z cieczy o składzie oznaczonym linią $B'C$ wydzielają się kryształy R_1 roztworu stałego A w B, o składzie zmieniającym się wzdłuż linii $B'E$. Z cieczy bogatszej w składnik A od X_C powstają kryształy R_2 roztworu B w A. Linie DF i EG obejmują obszar współistnienia w równowadze obydwu roztworów stałych R_1 i R_2. Oziębiając ciecz o wyjściowym składzie leżącym między D i E otrzymuje się najpierw kryształy R_1, a następnie po dojściu do punktu C w stałej temperaturze t_E rozpoczynają się wydzielać kryształy obydwu roztworów nasyconych R_1 i R_2 o składach odpowiadających punktom E i D. Ciecze o składzie wyjściowym leżącym między C i D krzepną początkowo zupełnie podobnie z tą jednak różnicą, że proces nie kończy się tak jak poprzednio w temperaturze t_E, ponieważ mieszanina wyjściowa jest bogatsza w składnik A od obydwu roztworów stałych. Krzepnięcie ustanie dopiero w punkcie p. Poniżej punktu D przestanie wydzielać się roztwór R_1, a skład roztworu R_2 zmieniać się będzie wzdłuż linii DA'. Punkt C tzw. punkt peritektyczny, jest niezmienny pod stałym ciśnieniem podobnie jak punkt eutektyczny. Różni się on tym od punktu tamtego, że odpowiadający mu skład fazy ciekłej leży poza obydwoma składami faz stałych. Typ ten wykazuje duże podobieństwo do heterozeotropii (rys. 11), co łącznie z innymi analogicznymi przypadkami świadczy o zbliżonym charakterze procesów topnienia i parowania.



Rys. 22.

Wykresy współistnienia faz ciekłej i stałej dla mieszanin dwuskładnikowych

Znajomość opisanych uprzednio wykresów równowagi między fazą ciekłą a fazą stałą jest konieczna do właściwej oceny stopnia czystości

danej substancji i ustalenia odpowiedniej metody jej wydzielenia lub rozdzielenia mieszaniny na czyste składniki. Fakt stałości temperatury topnienia czy krzepnięcia nie oznacza bynajmniej, że mamy do czynienia z substancją chemicznie czystą, gdyż charakteryzuje on również mieszaniny eutektyczne, peritektyczne oraz roztwory stałe tworzące minima i maksima na krzywej krzepnięcia. Obniżenie temperatury topnienia może dać jedynie pewną podstawę do oceny stopnia zanieczyszczenia w przypadkach spełniania przez rozpatrywane układy prawa Raoulta, tzn. w przypadkach niesłychanie rzadkich. Trudności te pogłębiają jeszcze znane i opisane powyżej przypadki, w których dodanie jednej substancji do drugiej nie tylko nie obniża jej temperatury topnienia, lecz przeciwnie podwyższa ją lub nie zmienia jej prawie wcale. Chcąc wyciągnąć właściwe wnioski dotyczące składu mieszaniny i możliwości jej rozdziału na poszczególne składniki nie należy ograniczać się tylko do oznaczania temperatury topnienia, lecz posługiwać się pełnym wykresem równowagi ciecz-kryształy.

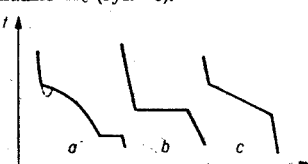
Liczba opisanych w literaturze przykładów równowag tego rodzaju jest raczej niewielka i wykresy trzeba wykonać we własnym zakresie. W tym celu należy sporządzić szereg mieszanin interesujących nas substancji o różnych, lecz znanych składach i poddać je badaniu. Przeprowadza się to za pomocą badań opisanych poniżej.

Badanie przebiegu krzepnięcia, czyli analiza termiczna

Sporządzone mieszaniny ogrzewa się aż do całkowitego stopienia i następnie studzi z jednakową mniej więcej prędkością obserwując spadek temperatury w zależności od czasu. Uzyskane dane pozwalają na wykreślenie krzywych $t = f(\tau)$, gdzie: t-temperatura, τ-czas, krzywe te opadają najbardziej stromo w przypadku jednolitej cieczy lub ciała stałego, gdyż chłodzeniu nie towarzyszy krystalizacja i wydzielenie związanego z nią ciepła krzepnięcia lub rozpuszczania. Wyraźne załamanie i następny łagodniejszy przebieg zachodzą wówczas, gdy jeden ze składników zaczyna krystalizować z mieszaniny ciekłej bądź to jako składnik czysty, bądź też w postaci stałego roztworu z drugim składnikiem. Obniżanie się krzywej świadczy, że skład cieczy i związana z nim temperatura krzepnięcia ulegają ustawicznej zmianie. Trzeci możliwy przypadek przebiegu krzywej — to jej ustalenie się na pewnym poziomie (tzw. przystanek), co odpowiada krzepnięciu cieczy w stałej temperaturze bez zmiany jej składu. Charakteryzuje on substancie chemicznie czyste jak również mieszaniny zachowujące się tak jak substancje czyste, a więc np. mieszaniny eutektyczne. Przykłady różnych krzywych studzenia pokazane są na rys. 23. Krzywa a odpowiada (rys. 13) ochładzaniu cieczy o składzie X_c, a krzywa b obra-

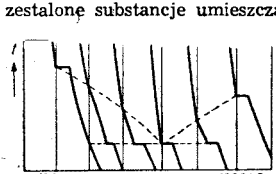
zuje krzepnięcie czystego składnika lub mieszaniny eutektycznej, następnie krzywa c-krzepnięcie układu tworzącego roztwory stałe, a więc np. krzepnięcie cieczy o początkowym składzie X_c (rys. 18).

Mając szereg krzywych studzenia dla różnych składów badanej mieszaniny można wykreślić krzywe krzepnięcia i topnienia w sposób przedstawiony na rys. 24 i 25.

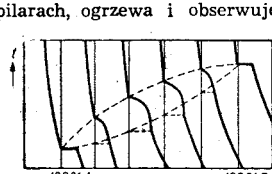


Rys. 23.

Badanie przebiegu topnienia jest często dogodniejsze od przeprowadzania analizy termicznej ze względu na brak stanów przechłodzenia (rys. 23a-linia przerywana), które zniekształcały czasem krzywe studzenia. Postępowanie jest odwrotne do poprzedniego. Przygotowane, całkowicie zestalone substancje umieszcza się w kapilarach, ogrzewa i obserwuje



Rys. 24.



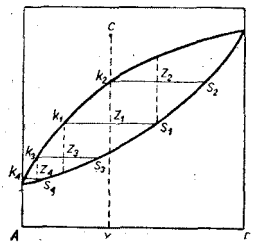
Rys. 25.

przebieg ich topnienia w zależności od czasu. Przeniesione na wykres punkty odpowiadające początkowej fazie topnienia dadzą krzywą topnienia, punkty odpowiadające fazie końcowej — krzywą krzepnięcia.

Krystalizacja frakcyjna

W przypadku gdy obydwa składniki nie tworzą roztworów stałych (rys. 13, 14, 15, 16, 17), wydzielenie jednego z nich, jak wspomniano na początku, nie przedstawia większych trudności. Mieszanin tego typu nie da się jednak rozdzielić całkowicie przez krystalizację. Cel ten można osiągnąć jedynie w przypadku przedstawionym na rys. 18 i 22, gdy obydwa składniki mieszają się w stanie ciekłym i stałym oraz nie tworzą maksimum ani minimum temperatury krzepnięcia. Jeśli np. będziemy studzili ciecz C o wyjściowym składzie X_c (rys. 26) i po rozpoczęciu krzepnięcia dojdziemy do punktu Z_1, w którym wykrystalizuje mniej więcej połowa (jest to założenie najzupełniej dowolne) ilości użytej mieszaniny, to otrzymamy kryształy s_1 uboższe w składnik łatwiej topliwy A oraz ciecz k_1 bogatszą w ten składnik od roztworu pierwotnego. Oddzieliwszy

kryształy od cieczy stapiamy je otrzymując ciecz o tym samym składzie. Wykrystalizowując ponownie mniej więcej połowę substancji w punkcie Z_2 otrzymamy kryształy s_2 bogatsze w składnik B od kryształów s_1. Powtarzając ten zabieg kilkakrotnie możemy otrzymać czysty składnik B. Zestalając z kolei ciecz k_1 w punkcie Z_3 (także w stosunku 1:1) obok kryształów s_3 uzyskuje się także ciecz k_3 bogatszą od cieczy k_1 w składnik A; z cieczy tej przez następną krystalizację otrzymujemy ciecz bardzo już zbliżoną swym składem do czystego składnika A. Liczba zabiegów tego typu jest uzależniona od wymaganej czystości żądanych preparatów.



Rys. 26.

Z mieszanin składników rozpuszczających się w stanie stałym, lecz dających punkty eutektyczne (rys. 21) lub tworzących maksima i minima na krzywych krzepnięcia i topnienia (rys. 19 i 20), w opisany powyżej sposób można wydzielić tylko jeden ze składników, całej zaś mieszaniny nie da się rozdzielić na substancje proste.

SUBLIMACJA

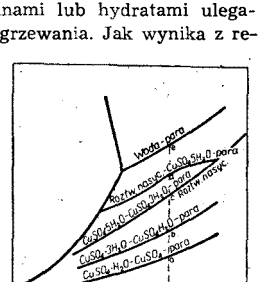
Opisany poprzednio proces parowania cieczy zarówno co do mechanizmu swego przebiegu, jak i towarzyszącego mu efektu energetycznego jest bardzo podobny do analogicznego procesu parowania substancji stałych zwanego sublimacją. Przyczyna, dla której ciało stałe bezpośrednio sublimuje nie ulegając uprzedniemu stopieniu, jak się to dzieje w zdecydowanej większości przypadków ogrzewania substancji stałych, staje się łatwo zrozumiała po rozważeniu i wyciągnięciu właściwych wniosków z rys. 1. Podobnie jak krzywa parowania OK wskazywała zależność prężności pary nasyconej danej substancji znajdującej się nad jej fazą ciekłą od temperatury, tak krzywa sublimacji OM obrazuje analogiczną zmianę prężności pary nasyconej nad kryształami. Wszystkie trzy krzywe: parowania OK, topnienia OL i sublimacji OM spotykają się w punkcie potrójnym — jedynym (według reguły faz), w którym mogą współistnieć w stanie równowagi trzy fazy: stała, ciekła i gazowa. Odpowiadające mu ciśnienie jest najniższym ciśnieniem, pod jakim może jeszcze istnieć ciecz danej substancji, natomiast odpowiadająca mu temperatura (wyjątek stanowią substancje takie jak woda, których temperatura topnienia maleje wraz ze wzrostem ciśnienia) najczęściej jest również temperaturą najniższą, w której trwałe pojawienie się tej fazy jest możliwe. Nie dotyczy to oczywiście znanego dobrze stanu przechłodzenia cieczy, który będąc wyni-

kiem opóźnienia w powstawaniu nowej fazy jest jedynie etapem przejściowym na drodze do osiągnięcia przez układ stanu trwałej równowagi. Jeśli prężność pary danej substancji, całkowita czy też cząstkowa, w danej temperaturze będzie niższa od ciśnienia punktu potrójnego, to para nie ulegnie skropleniu, lecz wprost wykrystalizuje lub kryształy zmienią się bezpośrednio w parę. W celu otrzymania substancji w postaci krystalicznej należy oziębić jej parę do temperatury niższej od temperatury punktu potrójnego, aby jej jednak nie skroplić, zabieg ten trzeba przeprowadzić pod ciśnieniem pary mniejszym od ciśnienia odpowiadającego temu punktowi. Można to osiągnąć: a) zmniejszając ogólne ciśnienie w aparaturze, b) rozcieńczając parę danej substancji gazem obojętnym (zmniejszy się jej prężność cząstkowa).

Gdy ciśnienie odpowiadające punktowi potrójnemu będzie większe od 1 Atm, substancji nie da się w ogóle stopić pod ciśnieniem atmosferycznym. Ciała takie, których przykładem jest dwutlenek węgla, nie mają więc normalnej temperatury topnienia ani temperatury wrzenia.

DZIAŁANIE ŚRODKÓW SUSZĄCYCH

Oprócz opisanego powyżej najprostszego przykładu równowagi pomiędzy substancją stałą a jej parą nasyconą istnieją przypadki bardziej skomplikowane ze względu chociażby na zachodzącą pomiędzy ciałem stałym a gazem reakcję chemiczną powstawania jednego lub kilku związków. Na przykład para wodna tworzy z pewnymi substancjami stałymi charakterystyczne połączenia zwane wodzianami lub hydratami ulegające stosunkowo łatwo rozkładowi podczas ogrzewania. Jak wynika z reguły faz, układ jest jednozmienny, a więc każdej temperaturze odpowiada charakterystyczne dla niej ciśnienie pary, zwane prężnością rozkładową, podobnie jak dla przypadku parowania cieczy czy też sublimacji ciała stałego. Siarczan miedziowy tworzy np. z wodą trzy wodziany: $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.



Rys. 27.

Na rys. 27 obok krzywych równowag fazowych dla czystej wody przedstawiono wykresy krzywych obrazujących wspomnianą poprzednio zależność prężności rozkładowej od temperatury oraz krzywą prężności pary wodnej nad roztworem nasyconym. Wykresy te można sporządzić badając układ w stałej temperaturze lub też pod ustalonym ciśnieniem. W pierwszym przypadku obserwujemy zmianę prężności roz-

kładowej w zależności od składu fazy stałej (lub ciekłej), w drugim przypadku — temperaturę konieczną do uzyskania prężności rozkładowej równej ustalonemu ciśnieniu pary wodnej, wyrażonej także jako funkcja składu. Na przykład odwadniając stopniowo w temp. 25° $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ stwierdzamy, że ciśnienie utrzyma się na stałym poziomie 7,8 mm Hg przez cały czas przebiegu reakcji

$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3\,H_2O + 2\,H_2O \qquad [1]$$

Z chwilą zupełnego zniknięcia siarczanu pięciowodnego ciśnienie spadnie i ustali się na 5,6 mm Hg w związku z przebiegiem drugiej z kolei reakcji

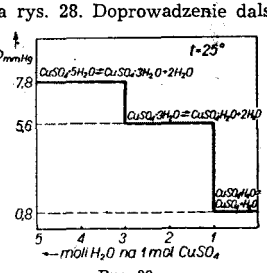
$$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2\,H_2O \qquad [2]$$

Powtórzy się to, gdy zniknie $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ i rozpocznie się rozkład jednowodnego siarczanu miedzi na bezwodny $CuSO_4$ i H_2O przy ciśnieniu 0,8 mm Hg

$$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O \qquad [3]$$

Określona, stała prężność pary wodnej w danej temperaturze związana jest z obecnością dwóch faz stałych i jednej fazy gazowej, gdyż tylko wtedy układ będzie jednozmienny. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rys. 28.

Postępując odwrotnie, tzn. doprowadzając parę wodną do bezwodnego $CuSO_4$, występują te same stadia tylko w odwrotnej kolejności. Punkty a, b, c na rys. 27 odpowiadają podanym wyżej przemianom [3], [2] i [1] na rys. 28. Doprowadzenie dalszych ilości pary wodnej spowoduje jej wykraplanie i rozpuszczanie się siarczanu pięciowodnego. Wytworzy się nasycony roztwór $CuSO_4$ o prężności pary określonej punktem *d*. Przy dalszym skraplaniu się pary wodnej coraz więcej stałego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ przejdzie do roztworu i po całkowitym jego zniknięciu roztwór przestanie być nasycony, a ulegając dalszemu rozcieńczaniu będzie dążyć do punktu *e*, który w danej temperaturze odpowiada prężności pary nasyconej nad czystą wodą.



Rys. 28.

O zachowaniu się w interesującym nas ośrodku substancji tworzących wodziany będzie decydować panujące w nim ciśnienie pary wodnej oraz charakterystyczna dla kryształów prężność rozkładowa. Jeśli prężność pary wodnej jest większa od prężności rozkładowej, to dane kryształy

zamienią się na kryształy o większej zawartości cząsteczek wody lub też będą się rozpuszczały tworząc roztwór nasycony (rozpływanie się kryształów). Odwrotnie, gdy prężność pary wodnej nad kryształami jest mniejsza od odpowiadającej im prężności rozkładowej, wówczas będą one traciły część zawartej w nich wody zamieniając się na wodziany o mniejszej zawartości wody w cząsteczce lub na substancje bezwodne (wietrzenie kryształów).

Jak z tego wynika, wodziany tracące wodę w jednym ośrodku mogą okazać się dobrymi środkami suszącymi w innym ośrodku.

Substancjami najbardziej nadającymi się do suszenia są te substancje, których równowadze reakcji łączenia się z wodą w danej temperaturze odpowiada możliwie jak najniższe ciśnienie pary wodnej, czyli substancje o niskiej prężności rozkładowej. Ośrodkiem osuszanym może być zarówno wilgotny gaz, jak i zawierająca wodę ciecz lub ciało stałe. Użyciu danego środka suszącego mogą się oczywiście przeciwstawić względy natury chemicznej, jak np. możliwość zajścia reakcji chemicznej między nim a substancją osuszaną. Odwodnienie nie jest nigdy całkowite i — jak wynika z powyższego — zależy od wyboru odpowiedniego środka suszącego oraz od temperatury.

EKSTRAKCJA

Prawo podziału trzeciego składnika

Jeżeli heterofazowy układ składający się z dwóch cieczy nie mieszających się ze sobą lub też **mieszających się** w stopniu bardzo nieznacznym zmiesza się z trzecią rozpuszczalną w nich substancją, to zostanie ona rozdzielona pomiędzy obydwie warstwy w sposób nierównomierny zależnie od zdolności obydwu cieczy rozpuszczania w sobie tej substancji. Stwierdzono, że po ustaleniu się stanu równowagi stosunek jej stężeń w obu fazach ciekłych w określonej temperaturze jest wielkością stałą

$$\frac{C_1}{C_2} = k$$

niezależną od ilości użytego trzeciego składnika. Stała k nosi też nazwę współczynnika podziału trzeciego składnika. Gdy obydwie ciecze zostaną nasycone, tzn. będą pozostawały w stanie równowagi nie tylko ze sobą ,lecz także i z nadmiarem rozdzielanego składnika, to wartość k stanie się równa ilorazowi jego rozpuszczalności w obydwu cieczach.

Fakty te stwierdzone doświadczalnie mogą być uzasadnione termodynamicznie w oparciu o znane prawo, że molowy (cząstkowy) potencjał termodynamiczny każdej substancji znajdującej się w dwu fazach w stanie

równowagi jest jednakowy. Zakładamy przy tym, iż substancja ta posiada taki sam ciężar cząsteczkowy w obydwu rozpuszczalnikach i że jej stężenia nie są zbyt duże (w przeciwnym razie należałoby stężenia zastąpić aktywnościami). Trzeci składnik może być równie dobrze ciałem stałym, jak też cieczą czy gazem. Podobnie fazy, w których składnik ten jest rozdzielony, nie muszą być ciekłe. Szczególnym przypadkiem prawa podziału trzeciego składnika jest też znane prawo Henry'ego twierdzące, że masa rozpuszczonego gazu jest proporcjonalna do ciśnienia. Pochłanianie gazu można interpretować jako jego podział pomiędzy rozpuszczalnik a próżnię.

Podział trzeciego składnika znajduje w preparatyce organicznej szerokie zastosowanie w procesach ekstrakcji żądanego produktu z roztworu, z którego trudniej jest go usunąć inną metodą. Ponadto wyzyskuje się tu dużą różnicę rozpuszczalności danej substancji w różnych rozpuszczalnikach nie mieszających się ze sobą. Klasycznym przykładem procesu tego typu jest ekstrakcja rozpuszczonych w wodzie substancji organicznych różnymi rozpuszczalnikami organicznymi.

Do zupełnego wydobycia żądanego składnika z roztworu nie wystarcza zazwyczaj przeprowadzenie pojedynczej ekstrakcji, lecz należy powtórzyć ją kilkakrotnie. Przez n oznacza się liczbę moli substancji zawartej w v ml rozpuszczalnika A ekstrahowanej przez kolejne wymywanie porcjami (w ml) świeżego rozpuszczalnika B rozpuszczającego substancję X znacznie lepiej od rozpuszczalnika A. Jeśli w rozpuszczalniku A po pierwszej ekstrakcji pozostanie n_1 moli rozpatrywanej substancji, można napisać

$$\frac{\frac{n}{v}}{\frac{n-n_1}{w}} = k \text{ czyli } n_1 = n\frac{kv}{kv+w}$$

Po drugiej ekstrakcji w rozpuszczalniku A pozostanie n_2 moli substancji X

$$n_2 = n_1\frac{kv}{kv+w} = n\cdot\left(\frac{kv}{kv+w}\right)^2$$

Po l ekstrakcjach

$$n_l = n\cdot\left(\frac{kv}{kv+w}\right)^l$$

pozostanie w rozpuszczalniku A tym mniejsza jej ilość, im większymi porcjami rozpuszczalnika B będziemy przemywali roztwór i im większą liczbę razy powtórzymy ten zabieg. Ponieważ l (liczba naturalna) jest wykładnikiem potęgi ułamka, w zaś — tylko jednym ze składników jego mianownika, wpływ pierwszego na wartość n_l będzie o wiele więk-

szy. Stąd wynika praktyczny wniosek, że chcąc wyekstrahować z roztworu składnik X można zużyć niewielką ilość cieczy ekstrahującej, ale większą liczbę razy należy powtórzyć dany zabieg. Gdy będziemy usuwali substancję organiczną z roztworu wodnego, efektywność procesu można wzmóc przez dodatek elektrolitu zmniejszającego jej rozpuszczalność w wodzie. Zjawisko to znane jest pod nazwą wysalania substancji.

ABSORPCJA

Nazwę tę przypisuje się zwykle procesowi pochłaniania gazu przez ciecz. W rozpuszczaniu biorą udział nie tylko warstwy sąsiadujące z powierzchnią odgraniczającą obydwie fazy (adsorpcja), lecz cała masa rozpuszczalnika.

Rozpuszczalność gazu w cieczy jest uzależniona od szeregu czynników, z których obok natury samego gazu i rozpuszczalnika najważniejsze są temperatura i ciśnienie. Można to łatwo sprawdzić doświadczalnie wiedząc, że absorpcja gazu związana jest z wydzielaniem ciepła oraz że rozpuszczalność gazu w cieczy maleje (istnieją bardzo nieliczne wyjątki od tej zasady) wraz ze wzrostem temperatury.

Zakładając, iż gaz ten zachowuje się tak jak gaz doskonały, zmianę tego rodzaju można określić ilościowo według wzoru

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

gdzie: c — stężenie molowe gazu w roztworze nasyconym, ΔH — cząstkowe, molowe ciepło rozpuszczania w roztworze nasyconym, R — stała gazowa, T — temperatura w °K. Wpływ ciśnienia jest wyrażony prawem Henry'ego, według którego masa m gazu rozpuszczonego w stałej temperaturze w pewnej objętości cieczy po ustaleniu się równowagi jest proporcjonalna do jego ciśnienia p

$$m = k \cdot p$$

Prawo Henry'ego można stosować z pewnymi odchyleniami do gazów źle rozpuszczalnych pod niezbyt dużymi ciśnieniami i w niezbyt niskich temperaturach. W innych warunkach można zaobserwować mniejsze lub większe odchylenia. Szczególnie duże różnice spowodowane są zajściem reakcji chemicznej pomiędzy gazem a rozpuszczalnikiem.

Roztwór gazu w cieczy nie wyróżnia się właściwie niczym szczególnym spośród innych roztworów i można stosować do niego prawo Raoulta. Gaz rozpuszczany należałoby wówczas traktować jako parę składnika lotniejszego pozostającą w równowadze z roztworem, jego zaś ciśnienie — jako prężność tej pary odpowiadającą danemu składowi mieszaniny. Gazy trudno się skraplające są na ogół źle rozpuszczalne. Odwrotnie

— gazy o wysokiej temperaturze wrzenia absorbują się dość dobrze. Duży wpływ na rozpuszczalność gazów ma również polarność rozpuszczalnika i jego ciśnienie wewnętrzne.

ADSORPCJA

Własności każdej z faz na jej powierzchni są inne niż we wnętrzu. Wobec dużej zwykle przewagi cząsteczek wewnętrznych głównie one decydują o własnościach całego ciała; w pewnych jednak przypadkach dla silnie rozwiniętej powierzchni (układy koloidowe, ciała porowate i rozdrobnione) stosunek zmienia się na korzyść cząsteczek zewnętrznych i zjawiska powierzchniowe nabierają szczególnego znaczenia. Najważniejszymi z nich są: napięcie powierzchniowe, wystąpienie podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz oraz adsorpcja, czyli zdolność powierzchniowego zagęszczenia lub rozpraszania cząstek. W pierwszym przypadku mówi się o adsorpcji dodatniej, w drugim — o ujemnej. Gdy cząsteczki skupiają się tylko na powierzchni nie przenikając do wnętrza fazy, zjawisko to określamy jako adsorpcję dodatnią czystą. Substancje ulegające adsorpcji dodatniej nazywamy powierzchniowo czynnymi.

Procesowi adsorpcji towarzyszy zawsze wydzielanie ciepła na zewnątrz. Pociąga to za sobą (zgodnie z regułą przekory) zmniejszanie się ilości pochłanianej substancji wraz ze wzrostem temperatury.

Adsorpcja gazów i par

Zjawisko zagęszczania cząsteczek na powierzchni ciał stałych ma szczególnie duże znaczenie w przypadku gazów. Mimo, że zachodzi ono na wszystkich nawet idealnie gładkich powierzchniach, praktyczne zastosowanie znajduje dopiero dla adsorbentów o silnie rozwiniętej powierzchni, jak np. węgla drzewnego, węgla aktywnego, żelu kwasu krzemowego i innych.

Adsorpcja zależy nie tylko od natury i rozwinięcia powierzchni adsorbenta, lecz także od jakości adsorbowanego gazu. Doświadczalnie stwierdzono, że podobnie jak w przypadku absorpcji obficiej pochłaniane są gazy posiadające stosunkowo wysoką temperaturę krytyczną, a więc i wysoką temperaturę wrzenia pod ciśnieniem normalnym. Biorąc ogólnie istnieją dwa zasadnicze rodzaje adsorpcji uzależnione od charakteru sił wiążących cząsteczki gazu i powierzchniowe cząsteczki adsorbenta.

Adsorpcja fizyczna lub adsorpcja van der Waalsa charakteryzuje się stosunkowo małym ciepłem adsorpcji (ok. 5 kcal/mol) tego samego mniej więcej rzędu co ciepło parowania oraz dużą szybkością ustalenia się równowagi. Świadczy to, że energia aktywacji właściwa dla tego procesu

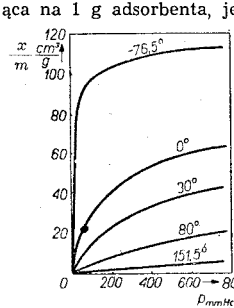
jest bardzo mała (rzędu ok. 1 kcal/mol). Tego rodzaju adsorpcję powodują międzycząsteczkowe siły van der Waalsa działające między cząsteczkami gazu a powierzchnią adsorbenta.

Adsorpcja aktywowana lub chemisorpcja nabiera szczególnego znaczenia w wysokiej temperaturze. Siły łączące cząsteczki gazu z powierzchnią adsorbenta są siłami natury chemicznej, analogicznymi do sił wartościowości. Wskazuje na to wysoka wartość ciepła adsorpcji rzędu 20—100 kcal/mol. Wiązania utworzone pomiędzy powierzchnią a cząsteczkami gazu są tak silne jak wiązania w cząsteczkach trwałych związków chemicznych. Energia aktywacji w tym przypadku ma tu znacznie większą wartość rzędu 5—20 kcal/mol, w związku z czym szybkość chemisorpcji w tych samych warunkach jest znacznie mniejsza od szybkości adsorpcji van der Waalsa. Chemisorpcja występuje tylko wówczas, gdy dany rodzaj chemicznego oddziaływania jest możliwy; jest ona często nieodwracalna. Ponieważ pierwszy rodzaj adsorpcji odgrywa główną rolę w temperaturach niskich, drugi rodzaj zaś — w temperaturach wysokich, czasem daje się zauważyć charakterystyczna zmiana ilości zaadsorbowanego gazu wraz ze wzrostem temperatury. Po początkowym spadku wynikającym z osłabienia adsorpcji fizycznej przy dalszym ogrzewaniu obserwujemy ponowny wzrost spowodowany wystąpieniem chemisorpcji.

Ilość zaadsorbowanego gazu, oznaczana normalnie przez x/m, tzn. jego masa (wyrażana w gramach) przypadająca na 1 g adsorbenta, jest funkcją temperatury i ciśnienia

$$\frac{x}{m} = f(T, p)$$

Wzrasta ona wraz ze spadkiem temperatury i ze zwiększeniem się ciśnienia. Przedstawiają to najlepiej wykresy zależności pomiędzy temperaturą, ciśnieniem a ilością zaadsorbowanego gazu. Wykres zależności ilości zaadsorbowanego gazu $x/m = f(T)$ pod stałym ciśnieniem $p = \text{const}$ nosi nazwę izobary adsorpcji. Wykres zależności ciśnienia w stanie równowagi od temperatury nazwany został izosterą adsorpcji $p = f(T)$. Izostera $\lg p = f(1/T)$ powinna być linią prostą. Najdogodniejszy i najczęściej używany jest jednak wykres zależności ilości zaadsorbowanego gazu od ciśnienia $\frac{x}{m} = f(p)$, w ustalonej temperaturze $T = \text{const}$, czyli tzw. izoterma adsorpcji. Na rys. 29 uwidoczniono szereg izoterm adsorp-



Rys. 29.

cji dwutlenku węgla na węglu aktywnym, odpowiadającym różnym temperaturom. Zależność ilości zaadsorbowanego gazu od ciśnienia gazu (w obszarze niewielkich zmian ciśnień) może być wyrażony równaniem empirycznym podanym przez Freundlicha: $\frac{x}{m} = k \cdot p^{1/n}$. Dla danego układu i temperatury wartości k i n są stałe. Zależność ta została określona jako klasyczna izoterma adsorpcji albo izoterma Freundlicha. Wartość $1/n$ jest na ogół mniejsza od 1, tzn. że ilość zaadsorbowanego gazu wzrasta wolniej niż ciśnienie. Dla $1/n = 1$ równanie Freundlicha stałoby się identyczne z równaniem Henry'ego.

Logarytmując równanie Freundlicha

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg p$$

widzimy, że $\lg \frac{x}{m}$ jest liniową funkcją $\lg p$ i łatwo można wykreślnie wyznaczyć wartości k i n.

Dużo trudności sprawia wyjaśnienie mechanizmu adsorpcji. Do czasów Langmuira zakładano, że na powierzchni adsorbenta istnieje skondensowana błonka cieczy albo warstwa sprężonego gazu o zmniejszającej się gęstości w miarę oddalenia się od tej powierzchni do wartości właściwej dla wnętrza fazy gazowej. Grubość tych warstw uznawano stosunkowo za dość znaczną. Dopiero J. Langmuir wykazał, że na skutek szybkiego spadku sił międzycząsteczkowych wraz ze wzrostem odległości zaadsorbowana warstwa jest jednocząsteczkowa. Zależność ilości zaadsorbowanego gazu od ciśnienia w stałej temperaturze wyraził on wzorem

$$\frac{x}{m} = \frac{\frac{x_n}{m} \cdot p}{K + p}$$

gdzie $\frac{x_n}{m}$ jest maksymalną, odpowiadającą stanowi nasycenia, ilością zaadsorbowanego gazu w przypadku, gdy cała dostępna powierzchnia ciała stałego zostanie pokryta jednocząsteczkową jego warstwą. Dla ciśnień wzrastających do ∞, $\frac{x}{m} \to \frac{x_n}{m}$, wartość K jest stałą charakterystyczną dla układu.

Pod bardzo małym ciśnieniem $p \ll K$, x/m jest proporcjonalne do p. Klasyczna izoterma adsorpcji $x/m = k \cdot p^{1/n}$ odpowiada izotermie Langmuira dla pośrednich wartości ciśnień.

Poglądy Langmuira zostały potwierdzone eksperymentalnie dla ni-

skich ciśnień i stosunkowo dość wysokich temperatur. Przy wzroście ciśnienia i spadku temperatury zaadsorbowane cząsteczki mogą przyciągnąć z kolei inne cząsteczki, co prowadzi do powstania grubszej, wielocząsteczkowej warstwy.

Przy sprężaniu gazów oziębionych poniżej temperatury krytycznej, czyli po prostu podczas sprężania par, już przed osiągnięciem ciśnienia odpowiadającego prężności pary nasyconej w danej temperaturze, występuje zjawisko skraplania się ich w kapilarnych zagłębieniach i szczelinach powierzchni, tzw. zjawisko kapilarnej kondensacji. Izoterma adsorpcji w związku z tym dość ostro wznosi się do góry.

W praktyce mamy zwykle do czynienia nie z adsorpcją czystego gazu, lecz z adsorpcją mieszaniny gazów. Możemy rozróżnić tu dwa przypadki: a) gdy jeden ze składników mieszaniny adsorbuje się łatwiej, natomiast inne składniki — trudniej, wówczas proces przebiegnie prawie tak samo jak przebiegłby w obecności jedynie gazu pierwszego; b) gdy składniki mieszaniny mając podobne temperatury krytyczne adsorbują się mniej więcej równie łatwo, daje się zauważyć wyraźny wpływ jednych składników na adsorpcję innych składników potęgujący się wraz ze wzrostem ciśnienia.

Gdy adsorbent nasycony trudno pochłaniającym się gazem zostaje wprowadzony do gazu dobrze się adsorbującego, wówczas nastąpi wypieranie gazu pierwszego przez gaz drugi; zjawisko to trwa tak długo, aż ustali się nowy stan równowagi. Przypadek ten jest bardzo często spotykany, trudno bowiem uchronić adsorbent od stykania się z powietrzem. W praktyce mamy więc do czynienia nie z czystą adsorpcją, lecz z wypieraniem składników zaadsorbowanych, które wchodzą w skład powietrza, przez chętniej adsorbujące się gazy lub pary.

Adsorpcja gazów znajduje zastosowanie zarówno w laboratoriach, jak i w przemyśle. Można tu wymienić choćby odzyskiwanie znajdujących się w stanie dużego rozcieńczenia par lotnych rozpuszczalników organicznych, jak np. eteru, benzenu, alkoholu i in., usuwanie z gazu ziemnego lub świetlnego cennych produktów (benzen, gazolina), usuwanie z gazu składników o przykrej woni lub własnościach trujących (H_2S, CS_2), osuszanie gazów (np. przy pomocy żelu kwasu krzemowego), rozdzielanie mieszanin gazowych itp.

Adsorpcja z ciekłych roztworów

Adsorpcja ta nie różni się zasadniczo od opisanej już powyżej adsorpcji gazów na stałych adsorbentach. Podobnie jak w poprzednim przypadku zmienia się ilość zaadsorbowanej substancji wraz z temperaturą,

można więc także zastosować wzór Langmuira czy Freundlicha podstawiając jednak zamiast ciśnienia — stężenie; obserwuje się też charakterystyczny stan nasycenia powierzchni. Procesy te różnią się tym, że w przypadku roztworów razem z cząsteczkami substancji rozpuszczonej adsorbują się także cząsteczki rozpuszczalnika. Pod względem szybkości procesu sytuacja jest tu bardziej skomplikowana ze względu na utrudnioną wskutek większej lepkości rozpuszczalnika dyfuzję cząsteczek substancji rozpuszczonych do powierzchni ciał stałych, dającą się szczególnie dotkliwie odczuwać we wnętrzu szczelin i zagłębień. Mieszanie znacznie przyśpieszające dyfuzję niewiele tu może pomóc.

Wspomniany powyżej fakt, że z roztworu adsorbuje się jednocześnie zarówno rozpuszczalnik, jak i substancja rozpuszczana, nie pozwala na odrębne rozpatrywanie obydwu zjawisk, bez uwzględnienia wzajemnej ich zależności. Na istnienie tej zależności wskazują zresztą stwierdzone doświadczalnie fakty odmiennego pochłaniania tych samych składników rozpuszczonych w różnych rozpuszczalnikach. Zależnie od wielkości sił oddziaływających pomiędzy powierzchnią ciała stałego a adsorbowanymi cząsteczkami stwierdza się u tych ostatnich rozmaitą zdolność osiadania i utrzymywania się na powierzchni. Jedne np. cząsteczki rozpuszczalnika mogą wypierać inne osadzone już cząsteczki substancji rozpuszczonej, skąd wynika, że czym większa będzie zdolność adsorbowania się rozpuszczalnika, tym gorzej pochłaniana będzie substancja w nim rozpuszczona.

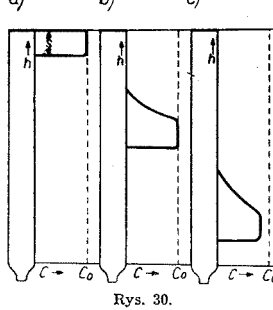
W wielu przypadkach ciecze adsorbują się tym łatwiej, im mniejsze jest ich napięcie powierzchniowe na granicy z adsorbentem, czyli im lepiej będą one zwilżały powierzchnię. Z tego właśnie powodu woda źle zwilżająca węgiel aktywny w przeciwieństwie do rozpuszczonych w niej substancji słabo się na nim adsorbuje czyniąc go jednym z najczęściej używanych pochłaniaczy służących do usuwania zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie. Natomiast żel kwasu krzemowego świetnie zwilżany przez wodę zupełnie się do tego nie nadaje, jest zaś dobrym środkiem osuszającym substancje organiczne. Adsorpcja cieczy na powierzchniach ciał stałych praktycznie polega na ich zwilżaniu, a towarzyszący jej efekt cieplny równy jest ciepłu zwilżania.

Adsorpcja stwarza bardzo dogodny sposób usuwania z roztworów zanieczyszczeń trudnych do pozbycia się ich w inny sposób. Największe praktyczne zastosowanie znajduje adsorpcja do odbarwiania roztworów oraz usuwania domieszek o przykrym zapachu i smaku. Tak postępuje się z wieloma produktami spożywczymi, jak np. syropem cukrowym, sokami owocowymi, wódkami gatunkowymi, miodem oraz ze środkami leczniczymi, olejami, woskami, organicznymi rozpuszczalnikami i in.

Selektywna adsorpcja. Chromatografia

Adsorpcja substancji rozpuszczonych w roztworach znalazła szerokie zastosowanie jako popularna obecnie metoda selektywnej adsorpcji, czyli tzw. chromatografii. Nazwa ta ma raczej uzasadnienie historyczne, po raz pierwszy bowiem metoda ta została użyta przez Cwieta do rozdzielania substancji barwnych.

Można w niej zauważyć duże podobieństwo do innych fizykochemicznych metod rozdzielania. Podobnie jak w procesie destylacji wyzyskuje się różnicę temperatur wrzenia, w ekstrakcji zaś i adsorpcji — różnicę rozpuszczalności rozdzielanych substancji, tak przy stosowaniu metody chromatograficznej należy opierać się na różnej ich zdolności adsorbowania się na powierzchni stałego adsorbenta. Wytrząsając np. ciekłą mieszaninę *A* — lepiej adsorbującego się składnika i ciekłą mieszaninę *B* — gorzej adsorbującego się składnika z pewną odpowiednio rozdrobnioną porcją adsorbenta osiąga się częściowe ich rozdzielanie. Mieszanina zaadsorbowana w porównaniu z roztworem pierwotnym jest bogatsza w składnik *A*, pozostała zaś ciecz — uboższa w ten składnik. Powtarzając ten zabieg kilkakrotnie zarówno w stosunku do cieczy pozostającej ponad adsorbentem, jak i w odniesieniu do wymytej z niego następnie mieszaniny składników *A* i *B* otrzymamy ostatecznie czyste składniki. Ten uciążliwy i mało wydajny cykl czynności można zastąpić jednym procesem zachodzącym w kolumnie chromatograficznej (rura napełniona odpowiednio rozdrobnionym adsorbentem). Przepływająca przez rurę mieszanina ulega w poszczególnych jej segmentach kolejno po sobie następującym procesom adsorpcji i desorpcji, czyli następuje wymywanie jednego składnika osadzonego już na powierzchni przez inny składnik spływający z góry, który zajmuje jego miejsce. Pracę kolumny w przypadku najprostszym, tzn. w zastosowaniu do roztworu jednego tylko składnika *A* w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku *B*, przedstawiono na rys. 30 a b, c. Na rys. 30a uwidoczniono stan bezpośrednio po wlaniu roztworu. Stężenie składnika *A* w cieczy w utworzonym pasie o szerokości *s* w każdym miejscu jest mniej więcej jednakowe ($c = Co$), równe stężeniu wprowadzonego roztworu, natomiast ilość *x* zaadsorbowanej substancji jest funkcjonalnie związana ze stężeniem roztworu



Rys. 30.

według równania izotermy adsorpcji $\frac{x}{m} = f(c)$; m — masa adsorbenta przypadająca na jednostkę długości kolumny, a więc $\frac{x_o}{m} = f(Co)$.

Przy przemywaniu kolumny czystym rozpuszczalnikiem pas zajęty przez składnik *A* opuszcza się w dół (rys. 30b i 30c), przy czym dolny jego kraniec, czyli tzw. czoło, powinien zachować mniej więcej niezmienioną, płaską postać, kraniec górny zaś ulegnie wyraźnemu rozmyciu. Szybkość przesuwania się przez kolumnę cząsteczek substancji rozpuszczonej zależna jest od stężenia substancji. Ponieważ dla stężeń większych od pewnej wartości pośredniej będą się one poruszać szybko, a dla stężeń mniejszych — wolniej, w efekcie nastąpi rozsunięcie się pasa na większą szerokość.

Prędkość przesuwania się cząsteczek zależna jest jednak głównie od ich zdolności adsorpcyjnych, co ma szczególnie duże znaczenie w przypadku mieszanin o większej liczbie składników. Powinna być ona jednakowa w całym przekroju kolumny, w przeciwnym bowiem razie pasma będą miały kształt nieregularny. W tym celu należy stosować adsorbent o jednakowych mniej więcej wymiarach ziarna i napełniać kolumnę w sposób możliwie jak najbardziej równomierny. W razie zbyt dużego oporu w przepływie roztworu trzeba pracować pod zwiększonym (od góry) lub też zmniejszonym (od dołu) ciśnieniem. W tym ostatnim przypadku nie należy zasysać zbyt silnie, aby nie wywołać wrzenia w kolumnie, co mogłoby się przyczynić do zupełnego zniszczenia regularnego ułożenia pasów.

Znajdujące zastosowanie w chromatografii organiczne rozpuszczalniki, jak eter naftowy, czterochlorek węgla, cykloheksan, siarczek węgla, eter, aceton, benzen, toluen, chloroform, alkohole, pirydyna i kwasy organiczne, można uszeregować według ich zdolności sorbowania się w kolumnie. Ciecze znajdujące się na początku tego szeregu są wypierane przez ciecze znajdujące się poniżej. Aby odpowiednio rozdzielić zmieszane substancje (czyli otrzymać chromatogram), do substancji tych oraz do danego adsorbenta trzeba dobrać odpowiedni rozpuszczalnik. Nie powinien on być adsorbowany zbyt silnie, gdyż wtedy rozpuszczone substancje przejdą bez przeszkód przez kolumnę, nie powinien on być również adsorbowany zbyt słabo, gdyż wtedy rozpuszczone substancje skupią się na samym szczycie kolumny i mimo następnego wlewania dużych porcji czystego rozpuszczalnika bardzo nieznacznie tylko przesuwać się będą ku dołowi. Najodpowiedniejszy rozpuszczalnik o własnościach pośrednich powinien odznaczać się tym, że pasma odpowiadające poszczególnym składnikom będą się poruszać z różną prędkością, co daje gwarancję ich należytego rozsunięcia się na całej długości kolumny.

Zdolność adsorbowania się cieczy zależy oczywiście nie tylko od jej własności (najważniejsza z nich jest tzw. polarność charakteryzowana wartością momentu dipolowego), lecz także od własności użytego adsorbenta. Rozróżnia się dwa rodzaje adsorbentów: a) niepolarne (np. węgiel aktywny), źle zwilżane przez takie polarne związki jak woda i alkohole, a więc dobrze adsorbujące substancje w nich rozpuszczone; b) polarne (np. żel kwasu krzemowego), dobrze adsorbujące substancje rozpuszczone w niepolarnych cieczach organicznych, jak np. eterze naftowym i benzenie. Podobnie jak rozpuszczalniki, tak i adsorbenty, z których najczęściej używane są: żel kwasu krzemowego, tlenek glinowy, tlenek i węglan magnezowy, tlenek, węglan i siarczek wapniowy, tzw. ziemie aktywne (np. ziemia Fullera), węgiel aktywny, skrobia, celuloza, cukier i in., można również uszeregować według ich zdolności adsorpcyjnych. Przy wyborze odpowiedniego zestawienia adsorbent-rozpuszczalnik należy kierować się następującą ogólną zasadą: im większą zdolność pochłaniania ma adsorbent, należy użyć tym łatwiej adsorbującego się rozpuszczalnika.

Metoda chromatograficzna znajduje szerokie zastosowanie w preparatyce organicznej do rozdzielania mieszanin zwłaszcza w tych przypadkach, gdy inne metody często zawodzą. Niektóre pokrewne chemicznie substancje posiadają zbliżone wartości temperatur wrzenia i topnienia lub rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach w takim stopniu, że rozdzielenie ich przez destylację, krystalizację czy ekstrakcję napotyka bardzo poważne trudności. Nieznaczna stosunkowo różnica w budowie ich cząsteczek, jak np. inne rozmieszczenie podwójnych wiązań w izomerycznych związkach nienasyconych, powoduje już stosunkowo duże różnice w zdolności tych substancji do adsorbowania się na powierzchni ciał stałych i daje się wyzyskać do ich rozdzielania w kolumnie chromatograficznej. Związek między budową cząsteczek a ich zdolnością adsorbowania się nie został dotychczas odpowiednio teoretycznie wyjaśniony. Niemniej jednak bogaty materiał doświadczalny uprzystępnił wykorzystanie tej metody do celów praktycznych.

Metoda chromatograficzna nie ogranicza się jedynie do rozdzielania substancji barwnych, lecz znajduje zastosowanie także w przypadku substancji bezbarwnych. Można posługiwać się wtedy następującymi sposobami identyfikowania substancji: a) przy pomocy obserwacji kolumny naświetlonej promieniami nadfiołkowymi; sposób ten może być stosowany jedynie wówczas, gdy substancje naświetlone tymi promieniami mają własność fluoryzowania; b) tworząc barwne pochodne przez dołączanie do substancji grup chromoforowych łatwo dających się później usunąć; c) przez dodanie barwnika o tej samej zdolności adsorbowania się co interesująca nas substancja; położenie barwnego pasma określa także miejsce, w którym znajduje się substancja w kolumnie; d) analizując wyciek przez

obserwację pewnych charakteryzujących go własności fizycznych, jak np. współczynnika załamania światła w refraktometrze lub własności elektrochemicznych metodą konduktometryczną, potencjometryczną, polarograficzną itp.

Metoda chromatograficzna stosowana jest z dużym powodzeniem w chemii węglowodorów, aminokwasów, hormonów, witamin, karotenów, politerpenów i innych.

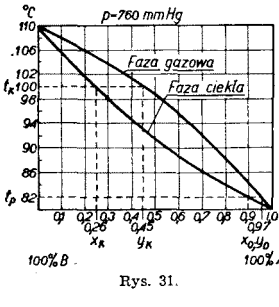
I B. Teoretyczne podstawy różnych rodzajów destylacji stosowanych w praktyce laboratoryjnej

Opracowali M. Bukata, J. Majewski

DESTYLACJA ZWYKŁA

Destylacja zwykła stosowana jest w praktyce przede wszystkim do oddzielenia cieczy od ciał stałych oraz do mało dokładnego rozdzielania mieszanin cieczy.

Jako przykład może służyć destylacja mieszaniny dwuskładnikowej (benzen-toluen). Przebieg jej można obserwować na wykresie izobary (rys. 31). Ciecz o składzie początkowym $X_0 = 0{,}9$ (ułamek molowy składnika lotniejszego — benzenu) wrze w temp. $t_p = 82^0$ pod ciśnieniem $p = 760$ mm Hg. Faza gazowa bogatsza jest w składnik lotniejszy. Ułamek molowy benzenu zawarty w tej fazie odczytuje się z punktu przecięcia się krzywej składu fazy parowej z prostopadłą do osi temperatury dla $t_p = 82^0$. W danym przypadku wynosi on $Y_p = 0{,}97$. Pary o tym składzie doprowadza się do kondensatora i dalej do odbieralnika. Wskutek wzbogacenia destylatu w składnik lotniejszy nastąpiło zubożenie pozostałości w kolbie destylacyjnej w ten składnik. Ta zmiana składu, czyli wzbogacenie pozostałości w składnik mniej lotny, następuje przez cały czas trwania destylacji, przy czym temperatura wrzenia odpowiednio wzrasta. Odpowiednio też zmienia się skład fazy gazowej, czyli destylatu. Jeżeli destylację przerwie się w temp. $t_k = 100^0$, to skład pozostałości w kolbie destylacyjnej wynosi $X_k = 0{,}26$, ostatnie krople destylatu zawierają $Y_k = 0{,}45$ ułamka molowego benzenu. Stąd wynika, że skład fazy ciekłej zubożał



Rys. 31.

w czasie destylacji prowadzonej w zakresie temp. 82—100° w składnik lotniejszy (benzen) od 0,9 do 0,26 ułamka molowego. Pierwsze partie destylatu zawierały 0,97 ułamka molowego benzenu, ostatnie — 0,45.

Równanie Rayleigha

Zależność między liczbą moli mieszaniny destylacyjnej a składem obu faz w każdej chwili podaje równanie Rayleigha

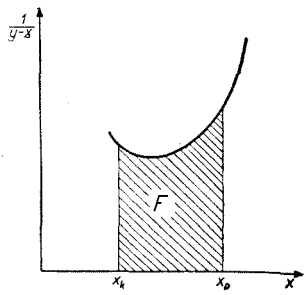
$$\frac{dS}{S} = d\ln S = \frac{dX}{Y - X} \qquad [1]$$

w którym S — liczba moli mieszaniny w fazie ciekłej, X — ułamek molowy składnika lotniejszego w fazie ciekłej, Y — ułamek molowy składnika lotniejszego w fazie gazowej. Równanie to może być rozwiązane w sposób graficzny lub algebraiczny.

Rozwiązanie metodą graficzną

Poniżej przytoczono jedynie obliczenia sposobem graficznym, gdyż umożliwia to uzyskanie dokładniejszych wyników. Można się w nich oprzeć na danych empirycznych.

Celem rozwiązania równania Rayleigha jest przeważnie ustalenie liczby moli mieszaniny pozostałej w kolbie destylacyjnej, jeżeli skład jej na początku destylacji wynosił X_p a na końcu — X_k. Wykreśla się zależność funkcji $\frac{1}{Y-X} = f(X)$ posługując się wykresem krzywych równowagi. Otrzymana zależność ma ogólny charakter podany na rys. 32.



Rys. 32.

Na wykresie zaznacza się skład X_p i X_k i mierzy pole F. Znając tę wartość oraz liczbę moli cieczy na początku destylacji S_p oblicza liczbę moli w powstałej cieczy S_k

$$\int_{S_k}^{S_p} \frac{dS}{S} = \ln \frac{S_p}{S_k} = \int_{X_k}^{X_p} \frac{dX}{Y - X} = F \qquad [2]$$

Ilość destylatu

$$S_D = S_p - S_k$$

DESTYLACJA Z PARĄ WODNĄ

Ten rodzaj destylacji można zaliczyć do destylacji zwykłej. Celem tej destylacji jest obniżenie temperatury wrzenia, co dla wielu substancji organicznych staje się koniecznością ze względu na możliwość ich rozkładu. Destylację taką można prowadzić z parą nasyconą lub przegrzaną. Określoną sumaryczną prężność par p obu składników osiągnie się w temperaturze niższej od temperatur wrzenia poszczególnych składników pod danym ciśnieniem p, co jest równoznaczne z obniżeniem temperatury wrzenia. Wspomnianą temperaturę dla układu można określić znając prężności par obu składników w różnych temperaturach. Temperatura, w której suma prężności par osiągnie wartość założonego ciśnienia zewnętrznego p, jest temperaturą wrzenia układu.

Pęcherzyk znajdujący się w ośrodku złożonym z wody i substancji destylowanej jest wypełniony parami wody i substancji organicznej. W stanie równowagi prężności cząstkowe tych par powinny mieć wartości charakterystyczne dla danej temperatury. Pęcherzyk ten wydostaje się na powierzchnię cieczy i unosi ze sobą destylowaną substancję do chłodnicy i dalej do odbieralnika.

Zjawisko to można ująć ilościowo. Wiemy, że stosunek liczby moli odpowiada stosunkowi prężności par, stąd możemy obliczyć teoretycznie ilość pary wodnej potrzebną do oddestylowania 1 g substancji

$$g = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_s \cdot M_s} \qquad [3]$$

gdzie: $M_1 = 18$ — ciężar cząsteczkowy pary wodnej, p_1 — prężność pary wodnej w danej temperaturze, M_s — ciężar cząsteczkowy substancji, p_s — prężność pary substancji destylowanej w danej temperaturze.

W rzeczywistości do destylacji zużywa się więcej pary wodnej z powodu nieosiągnięcia stanu równowagi, tzn. niewysycenia pęcherzyków parami substancji destylowanej oraz z powodu strat cieplnych.

Destylację z nasyconą parą wodną stosuje się wtedy, gdy prężność pary substancji destylowanej jest stosunkowo duża w temperaturze destylacji. W przeciwnym bowiem przypadku należałoby zużyć bardzo dużą ilość pary wodnej. Stąd wypływa wniosek, że do substancji o wysokich temperaturach wrzenia należy stosować destylację z parą wodną przegrzaną, w układzie nie ma wówczas wody w fazie ciekłej. Para wodna przegrzana służy jako nośnik, a jej cząstkowe ciśnienie jest różnicą ciśnienia całkowitego i prężności par substancji dla danej temperatury. Zużycie przegrzanej pary wodnej określa wzór

$$g = \frac{(p - p_s) M_1}{p_s \cdot M_s} \qquad [4]$$

Przykład. Należy oczyścić benzen z części nielotnych pod ciśnieniem 725 mm Hg za pomocą destylacji z nasyconą parą wodną. Ustalić temperaturę destylacji oraz zużycie pary wodnej. Z zestawienia odczytuje się prężność benzenu oraz pary wodnej dla temperatur.

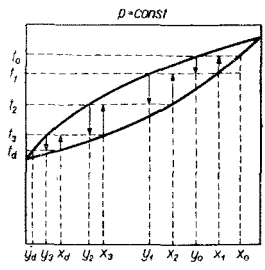
Temperatura w °C	Prężność pary benzenu w mm Hg	Prężność pary wodnej w mm Hg	Sumaryczne ciśnienie w mm Hg
60	390	150	540
65	460	190	650
68	510	215	725

Widzimy, że sumaryczna prężność par wynosi 725 mm Hg w temp. 68°. Układ będzie wrzeć w tej temperaturze. Zużycie pary wodnej w gramach na 1 g substancji oddestylowanej wyniesie

$$g = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_s \cdot M_s} = \frac{215 \cdot 18}{510 \cdot 78} = 0{,}098$$

DESTYLACJA FRAKCYJNA

W celu skuteczniejszego rozdzielenia składników mieszaniny szczególnie o małej różnicy temperatur wrzenia stosuje się destylację frakcyjną polegającą na zetknięciu par z cieczą na jak największej powierzchni w kolumnie destylacyjnej, co umożliwia wymianę cieplną i materiałową między fazami. Faza ciekła zawracana do kolby destylacyjnej wzbogaca się dzięki temu w składnik mniej lotny, faza gazowa podążająca ku górze — w składnik lotniejszy. Ilustruje to wykres przedstawiający przebieg izobary (rys. 33).

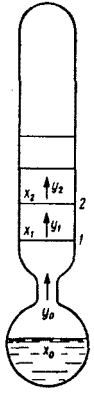


Rys. 33.

Mieszanina o początkowym składzie X_0 wrze w temperaturze t_0 dając parę o składzie Y_0, która ochłodzona do temperatury t_1 częściowo się skrapla, przy czym tworzy się faza ciekła o składzie X_1 oraz wzbogacona w lotniejszy składnik faza gazowa Y_1. Dalsze odparowanie skroplin i następne ochładzanie fazy gazowej powoduje powtarzanie się zjawiska. Podobnie przedstawia się sprawa z fazą ciekłą o składzie destylatu X_d ogrzewaną stopniowo do wyższych temperatur (rys. 33).

Opisane zjawiska w czasie destylacji przebiegają w kolumnie destylacyjnej. Można przyjąć, że w kolumnie na pewnych wysokościach ustala się stan równowagi między fazami. Wzdłuż kolumny występuje gradient temperatury. Zakłada się przy tym, że kolumna pracuje adiabatycznie, tzn. bez strat cieplnych. Wprowadza się poza tym dalsze założenia:

1. mieszanina stosuje się do prawa Raoulta; mieszaniu obu składników nie towarzyszy efekt cieplny ani zmiana ich objętości;
2. nie uwzględnia się pojemności kolumny.



Rys. 34.

Dla ułatwienia zrozumienia opisanych zjawisk przedstawiono na rys. 34 schemat kolumny. Pary o składzie Y_0 będące w stanie równowagi w temperaturze wrzenia z cieczą w kotle o składzie X_0 dochodzą do poziomu 1, na którym znajduje się ciecz o składzie $X_1 = Y_0$ w równowadze z parami Y_1, w temperaturze t_1.

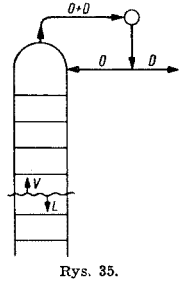
W myśl prawa Raoulta $Y_1 = k_1 \cdot X_1$.

Poziomy 1, 2, ..., na których istnieje hipotetyczny stan równowagi, nazywają się półkami teoretycznymi, odległości między nimi — wysokościami równoważnymi półce teoretycznej. Na górę kolumny wprowadza się fazę ciekłą o składzie destylatu lub zbliżonym, zwaną flegmą lub odciekiem (orosieniem). Podany powyżej idealny obraz zjawisk zachodzących w kolumnie jest uproszczony i nieścisły. Aby zbliżyć go bardziej do stanu rzeczywistego, należy przyjąć, że skład pary i odcieku ulega zmianie między półkami wskutek wzbogacenia się odpowiednio wskładnik lotniejszy i mniej lotny. W tych przestrzeniach w przeciwieństwie do półek nie istnieje stan równowagi międzyfazowej, wskutek czego musi następować wymiana substancji. Odciek wytwarza się bądź to w deflegmatorze działającym najczęściej jak jedna półka teoretyczna, bądź w skraplaczu. W przypadku pierwszym część par ulega skropleniu na górze kolumny, resztę odbiera się jako destylat po skropleniu w chłodnicy. W przypadku drugim odprowadza się całkowitą ilość par ze szczytu kolumny, skrapla je w chłodnicy, część skroplin zawraca na górę kolumny jako odciek, resztę zbiera się jako destylat. W celu dogodniejszego ilościowego określenia odcieku wprowadzono pojęcie stopnia deflegmacji, tj. stosunku liczby moli odcieku O do liczby moli odbieranego destylatu D w jednostce czasu:

$$R_D = \frac{O}{D} \qquad [5]$$

Destylacja nieciągła mieszanin dwuskładnikowych

W laboratorium stosowana jest najczęściej destylacja nieciągła, czyli periodyczna. Polega ona na jednorazowym napełnieniu kolby destylacyjnej mieszaniną cieczy i destylacji jej aż do osiągnięcia pożądanego składu. W procesie tym można uzyskać stan równowagi określony parametrami nie zmieniającymi się w czasie jedynie przy nieskończonym stopniu deflegmacji, tzn. gdy skroplone pary w całości zawróci się na kolumnę bez odbierania destylatu. Wówczas $D = 0$, a po podstawieniu tej wartości do powyższego wzoru otrzymuje się $R_D = \infty$. Przy skończonym stopniu deflegmacji część par odbiera się w postaci destylatu i wówczas w czasie trwania destylacji, w przeciwieństwie do przypadku poprzedniego, nie istnieje jeden określony układ stanów równowagi. W dowolnym punkcie kolumny stosunki ulegają ciągłym zmianom, co stanie się zrozumiałe podczas dalszych rozważań.



Rys. 35.

Liczba półek teoretycznych, a więc i wysokość kolumny wpływa na czystość destylatu. Podobny wpływ wykazuje stopień deflegmacji. Przez umiejętny dobór obu tych parametrów można uzyskać odpowiedni efekt rozdziału.

Poniżej podane jest graficzne ujęcie omówionych zagadnień.

Na dowolnym poziomie kolumnę dzieli się fikcyjnie na dwie części (rys. 35) i sporządza bilans materiałowy górnej części. Do tej części kolumny wchodzą pary mieszaniny (w ilości V moli w odniesieniu do jednostki czasu) oraz odciek (w ilości O moli). Wychodzą: odciek L moli oraz pary mieszaniny $O + D$ moli. Powinna zachodzić równość

$$V + O = L + O + D$$

czyli

$$V = L + D \qquad [6]$$

Dla składnika lotniejszego:

$$V \cdot Y = L \cdot X + D \cdot X_d$$

gdzie Y i X wyrażają ułamki molowe składnika lotniejszego w fazach gazowej i ciekłej między półkami, X_d — ułamek molowy tego składnika w destylacie. Równanie powyższe przekształca się w celu uzyskania zależności:

$$Y = f(X)$$

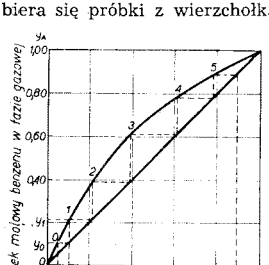
$$Y = \frac{L}{V} X + \frac{D}{V} X_d = \frac{L}{L+D} X + \frac{D}{L+D} X_d$$

$$Y = \frac{\frac{L}{D}}{\frac{L}{D}+1} X + \frac{1}{\frac{L}{D}+1} X_d$$

$$Y = \frac{R_D}{R_D+1} X + \frac{1}{R_D+1} X_d \qquad [7]$$

Otrzymana zależność określa skład obu faz między półkami. Podczas destylacji ciągłej wartości R_D i X_d ważne są przez cały czas trwania operacji, w czasie destylacji nieciągłej wartości R_D i X_d — tylko w danej chwili. Graficzny obraz tej zależności stanowi linię prostą zwaną linią operacyjną.

Nieskończony stopień deflegmacji. Zakładając nieskończony stopień deflegmacji ustala się tym samym jeden parametr. Jeżeli określi się ponadto stopień rozdziału, tzn. założy się zawartość składnika lotniejszego w destylacie jako X_d, to liczba półek teoretycznych kolumny w przypadku nieskończonego stopnia deflegmacji $R_D = \infty$ nazywa się liczbą minimalną. Nieskończony stopień deflegmacji bywa stosowany do oznaczenia liczby półek teoretycznych charakteryzujących daną kolumnę. W celu ustalenia stanu równowagi wzorcową mieszaninę dwuskładnikową destyluje się w ciągu kilku godzin nie odbierając destylatu. Następnie pobiera się próbki z wierzchołka kolumny (skład X_d) oraz z kolby destylacyjnej (skład X_0) i wyznacza liczbę półek teoretycznych metodą graficzną lub algebraiczną.



Rys. 36.

Wyznaczenie liczby półek teoretycznych metodą graficzną

Podstawiając do równania [7] $R_D = \infty$ otrzymuje się zależność $Y = X$, która naniesiona na wykres krzywej równowagi (rys. 36) pokrywa się z przekątną. Ciecz o składzie X_0 w kolbie destylacyjnej ogrzana do temperatury wrzenia pod danym ciśnieniem wytwarza pary o składzie Y_0. Pary te wchodzą na półkę 1, skąd ciecz o składzie $X_1 = Y_0$ spływa do kolby destylacyjnej. Pary o składzie Y_1, znajdujące się w stanie równowagi z cieczą na tej półce, podążają ku półce drugiej i proces opisany powtarza się. Jak stąd wynika, skład obu faz między półkami można odczytać z punktów leżących na linii operacyjnej, skład w stanie równowagi na półkach — z linii równowagi. Liczba punktów na tej linii podaje liczbę półek teoretycznych

zwiększoną o punkt O przedstawiający kolbę destylacyjną oraz w przypadku zastosowania deflegmatora punkt 5. Kolumna pokazana na rys. 36 posiada 5 półek teoretycznych.

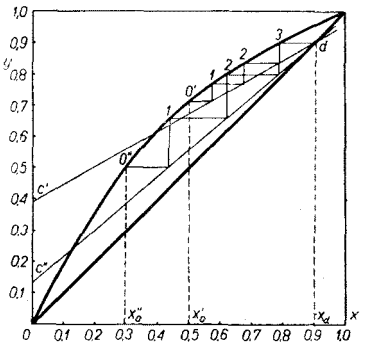
Skończony stopień deflegmacji. Celem destylacji frakcyjnej jest rozdzielenie mieszaniny cieczy na jej składniki. W wyniku powinno się otrzymać destylat wzbogacony w składnik lotniejszy, należy więc pracować przy skończonym stopniu deflegmacji. W miarę postępu destylacji wzdłuż kolumny zmienia się hipotetyczny rozkład stanów równowagi wskutek ciągłej zmiany składu cieczy w kolbie destylacyjnej. W zależności od żądanego składu destylatu można prowadzić destylację przy zmiennym lub stałym stopniu deflegmacji tak, aby w pierwszym przypadku destylat w czasie destylacji miał skład stały, w drugim — zmienny.

W obliczeniach najczęściej stosuje się metody graficzne mniej skomplikowane niż algebraiczne.

Odbiór destylatu o składzie stałym

Skład destylatu w czasie destylacji jest stały i wynosi np. $X_d = 0{,}9$.

Mieszanina w kolbie destylacyjnej o początkowym składzie X'_0, po przerwaniu destylacji ma skład — X''_0. Wymienione wielkości nanosi się na wykres krzywej równowagi danej dwuskładnikowej mieszaniny i wykreśla linię operacyjną posiadającą ogólną postać [7] (rys. 37). Jeżeli do wzoru [7] podstawi się $X = X_d$ to na osi rzędnych otrzyma się wartość $Y = X_d$. Punkt ten zaznaczony jest na przekątnej literą d. Przez podstawienie do wzoru [7] $X = O$ na osi rzędnych znajduje się punkt, przez który przechodzi linia operacyjna



Rys. 37.

$$Y = \frac{1}{R_D + 1} X_d \qquad [8]$$

i oznacza go na wykresie literą C'. Przyjęto dowolny stopień deflegmacji, taki jednak, aby prosta operacyjna wykreślona przez punkty C', d przechodziła poniżej punktu O'. Z kolei oblicza się liczbę półek teoretycznych schodkując między punktami d i O' i sumując punkty leżące na tym odcinku krzywej równowagi z wyjątkiem punktu O' odpowiadającego stanowi równowagi w kolbie destylacyjnej.

Podobnie postępuje się dla końcowego stadium destylacji, dla którego wykreśla się linię operacyjną przez punkty d oraz C'' przy innym stopniu deflegmacji. Wartość jego należy jednak tak dobrać, aby liczba półek teoretycznych była taka sama jak liczba półek w stadium początkowym, co jest zrozumiałe, ponieważ pracuje ta sama kolumna o określonej długości. Na rys. 37 przedstawiono rozwiązanie tego zagadnienia.

Liczbę moli destylatu i pozostałości można obliczyć na podstawie bilansu materiałowego.

$$S = R + D$$

$$S \cdot X'_0 = R \cdot X''_0 + D \cdot X_d$$

Bilans odnosi się zazwyczaj do $S = 100$ moli surowca.

S — liczba moli mieszaniny cieczy w kolbie na początku destylacji,

R — liczba moli mieszaniny pozostałej w kolbie destylacyjnej po przerwaniu destylacji.

Przykład. Mieszaninę benzen-toluen o składzie początkowym $X'_0 = 0{,}5$ ułamka molowego składnika lotniejszego należy oddestylować stosując periodyczną destylację frakcyjną do składu pozostałości w kolbie $X''_0 = 0{,}3$. Destylat przez cały czas powinien mieć stały skład $X = 0{,}9$. Do dyspozycji jest kolumna o 3 półkach teoretycznych. Obliczyć stopień deflegmacji, jaki należałoby zastosować na początku i pod koniec destylacji oraz ilość uzyskanego destylatu ze 100 moli mieszaniny wyjściowej.

Rozwiązanie. Na wykresie krzywej równowagi dla mieszaniny benzen-toluen (rys. 37) nanosi się dane, czyli zaznacza punkty d, O' i O'' i wykreśla linię operacyjną o takim nachyleniu, aby schodkując między d i O' uzyskać 3 punkty na krzywej równowagi oznaczające 3 półki teoretyczne. Dla punktu przecięcia się prostej operacyjnej z osią rzędnych odczytuje się wartość Y i podstawia do wzoru [8]

$$C' = Y = \frac{1}{R'_D + 1} X_d$$

Stąd oblicza się stopień deflegmacji R'_D dla początkowego składu mieszaniny.

$$C' = 0{,}38 = \frac{1}{R'_D + 1} 0{,}9 \qquad R'_D = 1{,}38$$

Analogicznie postępuje się dla stanu końcowego

$$C'' = 0{,}13 = \frac{1}{R''_D + 1} \qquad R''_D = 5{,}92$$

Ilość destylatu D oblicza się ze wzorów

$$S = R + D = 100 \qquad S \cdot x'_0 = R \cdot x''_0 + D \cdot x_D$$

R — ilość pozostałości

$$100 \cdot 0{,}5 = (100 - D)\,0{,}3 + D \cdot 0{,}9$$

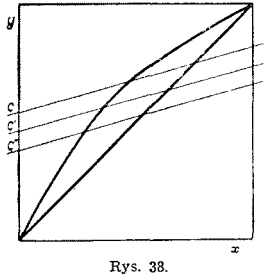
$$D = 33{,}3$$

$$R = S - D = 100 - 33{,}3 = 66{,}7$$

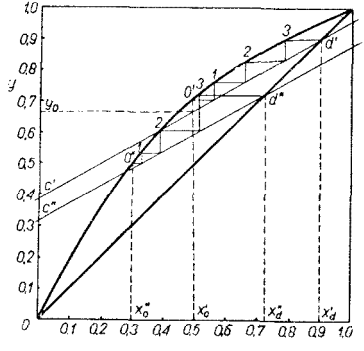
Ze 100 moli mieszaniny benzenu i toluenu o składzie początkowym $X'_0 = 0{,}5$ (ułamek molowy benzenu) można uzyskać 33,3 moli destylatu o składzie $X_D = 0{,}9$ oraz 66,7 moli pozostałości o składzie $X''_0 = 0{,}3$ stosując periodyczną destylację frakcyjną z kolumną o 3 półkach teoretycznych przy stopniu deflegmacji zmieniającym się od $R_D = 1{,}38$ do 5,92.

Odbiór destylatu o zmiennym składzie

O nachyleniu linii operacyjnej określonej równaniem [7] decyduje wyraz $\frac{R_D}{R_D+1}$, który w odniesieniu do opisanego sposobu prowadzenia destylacji jest wielkością stałą. W czasie destylacji nie zmienia się stopień deflegmacji i tym samym nachylenie linii operacyjnej. Natomiast ulega zmianie skład destylatu X_d i w związku z tym zmienia się także wyraz $\frac{1}{R_D+1} X_d$ wzoru [7], odpowiadający punktowi C, który leży na osi rzędnych wykresu krzywej równowagi. Wykres linii operacyjnych przedstawia zatem szereg prostych równoległych przedstawicnych na rys. 38. W obliczeniach chodzi najczęściej o wyznaczenie



Rys. 38.



Rys. 39.

liczby półek teoretycznych przy znanym stopniu deflegmacji. Wówczas skład pierwszych kropel destylatu przyjmuje się za znany X'_d i zaznacza go na przekątnej punktem d' (rys. 39).

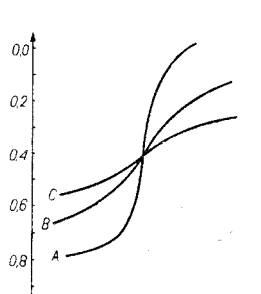
Oznacza się również punkty O' i O'' odpowiadające równowadze międzyfazowej w kolbie destylacyjnej na początku i przy końcu destylacji. Następnie należy założyć taką wartość stopnia deflegmacji, aby po obliczeniu i wyznaczeniu na osi y punktu c ze wzoru

$$c = \frac{R_D}{R_D + 1} X_d$$

linia operacyjna przechodziła poniżej punktu O'. Drugą współrzędną punktu przecięcia się linii operacyjnej z $X_0' = \text{const}$ zaznacza się na wykresie Y_0. Dla danych warunków oblicza się liczbę półek teoretycznych schodkując między krzywą równowagi a linią operacyjną w zakresie $O' - X_d'$.

Przebieg destylacji nieciągłej

Przebieg destylacji periodycznej można przedstawić na wykresie zależności składu destylatu od liczby moli przedestylowanej cieczy. Wykresy takie otrzymuje się na podstawie pomiarów lub obliczeń teoretycznych. Te ostatnie nie będą rozpatrywane ze względu na charakter niniejszego podręcznika.



Rys. 40.

Na rys. 40 przedstawiono szereg krzywych odnoszących się do różnych stopni deflegmacji przy ustalonej liczbie półek teoretycznych. Podobne krzywe otrzymuje się dla różnych liczb półek teoretycznych przy określonym stopniu deflegmacji. Krzywa A ma znacznie wyraźniejsze przegięcie niż krzywa C. Oznacza to, że w pierwszym przypadku otrzymuje się stosunkowo duże frakcje prawie jednorodne w porównaniu z ilością zanieczyszczonej frakcji pośredniej. Strome przejście krzywej świadczy więc o dobrej ostrości rozdziału.

Oprócz tego pojęcia rozróżnia się jeszcze stopień rozdziału. Jeżeli dwie kolumny zdolne są rozdzielić mieszaninę na składniki czyste, to mówi się że obie kolumny posiadają jednakowy stopień rozdziału. Jeżeli jednak jedna z kolumn dostarcza 95% czystych składników w odniesieniu do destylowanej ilości mieszaniny, a 5% frakcji pośredniej, druga — odpowiednio 70 i 30%, to pierwsza kolumna charakteryzuje się lepszą ostrością rozdziału niż druga.

Wszystkie rozważania odnosiły się do kolumn nie posiadających martwej pojemności. Było to oczywiście założenie nierealne, lecz konieczne

dla uproszczenia zagadnienia. Wyniki obliczeń wykonanych podanymi powyżej metodami wykazują dopuszczalne odchylenia od wyników rzeczywistych, wówczas gdy pojemność ta nie przekracza 10% objętości mieszaniny destylowanej. W przeciwnym razie należy wprowadzić poprawki.

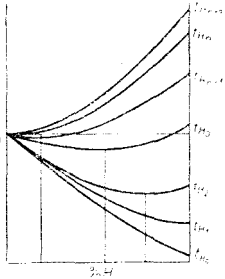
I C. Specjalne metody rozdzielania substancji organicznych

Opracował A. Országh

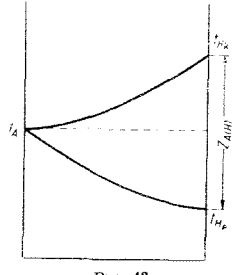
W jednym z poprzednich rozdziałów zostały podane ogólne podstawy fizykochemicznych metod rozdzielania mających zastosowanie w preparatyce związków organicznych. Rozdział ten zaś poświęcony jest omówieniu kilku specjalnych procesów fizykochemicznych z uwzględnieniem wyników badań lat ostatnich. Należy zaznaczyć, że znaczna część treści tego rozdziału uwzględnia wyniki prac wykonanych przez badaczy polskich. Zostaną tu omówione tylko te metody, które mają znaczenie w praktyce laboratoryjnej.

AZEOTROPIA. POJĘCIE ZASIĘGU

Rozważanie zjawiska azeotropii w związku z szeregiem homologicznym daje wiele cennych wskazówek dotyczących rozdzielania i oczyszczania substancji. Załóżmy, że dana jest substancja A (czynnik azeotropujący)



Rys. 41.



Rys. 42.

oraz szereg homologów (oraz ich izomerów) $H_0, H_1, H_2 \ldots H_3$ tworzących z substancją A szereg azeotropów. Odpowiednie temperatury wrzenia wynoszą t_A, t_{H_0}, $t_{H_1} \ldots t_{H_3}$. Substancja A tworzy azeotropy dwuskładnikowe (dodatnie lub ujemne) z pewną liczbą homologów, a mianowicie z tymi homologami, których temperatury wrzenia nie są zbyt wysokie lub zbyt niskie w stosunku do temperatury wrzenia czynnika azeotro-

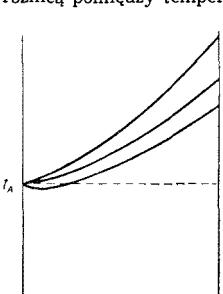
pującego. Oznaczając skrajne izomery tworzące jeszcze azeotropy z czynnikiem A przez H_e i H_k, a temperatury wrzenia tych izomerów przez t_{H_e} i t_{H_k} można powiedzieć, że w granicach tych temperatur powstają azeotropy dwuskładnikowe (A, H_i, H — symbol szeregu homologicznego.) Homologi o temperaturach wrzenia niższych od t_{H_e} lub wyższych od t_{H_k} tworzą ze składnikiem A mieszaniny zeotropowe.

Różnicę temperatur $t_{H_k} - t_{H_e}$ oznacza się symbolem $Z_A(H)$ i nosi ona nazwę zasięgu azeotropowego czynnika A względem serii homologów H. Pojęcia te przedstawiono graficznie na rys. 41 i 42.

Jak widać z wykresu (rys. 42), izobara $t_A - t_{H_e}$ jest styczna w punkcie t_{H_e} do poziomej poprowadzonej przez punkt t_{H_e}. To samo można powiedzieć o izobarze $t_A - t_{H_k}$ stycznej w punkcie t_A.

Styczność izobar odznacza się tym, że: 1) obniżenie (podwyższenie) azeotropowe dla odpowiednich azeotropów jest bardzo małe; 2) skład odpowiednich azeotropów stycznych bardzo niewiele różni się od czystych substancji A lub H_e.

Pod nazwą obniżenia azeotropowego rozumie się różnicę pomiędzy temperaturą kondensacji substancji niżej wrzącej (wchodzącej w skład azeotropu dodatniego) a temperaturą kondensacji azeotropu. Podwyższenie azeotropowe dotyczy przypadku azeotropów ujemnych i wyraża się różnicą pomiędzy temperaturą kondensacji azeotropu a temperaturą kondensacji czynnika wyżej wrzącego, który wchodzi w skład azeotropu ujemnego.



Rys. 43.

Mieszaniny azeotropowe charakteryzujące się wyżej opisanym przebiegiem izobar noszą nazwę azeotropów stycznych. Oczywiście przypadek podany jest „wyidealizowany". W praktyce azeotropy uważamy za styczne wówczas, gdy obniżenie azeotropowe wynosi 0,1—0,2°, zawierają one zwykle 2—6% drugiej substancji (chociaż czasem i znacznie więcej), każdy z azeotropów stycznych sąsiaduje z jednej strony z zeotropem, a z drugiej strony — z azeotropem utworzonym przez sąsiednie homologi z czynnikiem A. Noszą one nazwę zeotropu i azeotropu prawie stycznego (rys. 43).

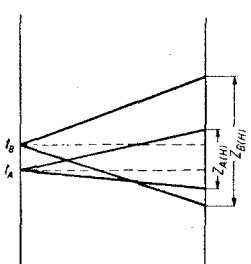
Pojęcie azeotropii stycznej i zeotropii prawie stycznej oraz oparte o nie pojęcie zasięgu azeotropowego czynnika zostało wprowadzone przez W. Świętosławskiego w szeregu prac [Roczniki Chem. **10**, 97 (1930); Przemysł Chem. **26**, 33 (1947); Bull. intern. acad. polon. sci. classe sci. math. nat. **1950 A**, 19]. W wyniku tych prac stało się możliwe ułożenie

systematyki azeotropów i stworzenie podstaw do racjonalnego rozdzielania substancji za pomocą destylacji azeotropowej [W. Świętosławski, Przemysł Chem. **30**, 363 (1951)].

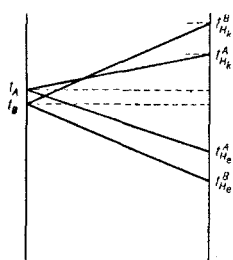
UKŁADY POLIAZEOTROPOWE

Najlepiej poznane są dotychczas trójskładnikowe układy azeotropowe dodatnie.

Dogodnie jest przedstawić je w postaci układów zawierających dwa

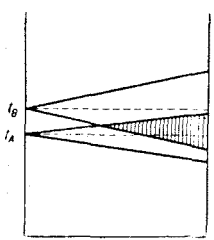


Rys. 44.



Rys. 45.

czynniki azeotropujące A i B oraz substancję H_i, która jest jednym z członów szeregu homologicznego H. Każdy z czynników A i B posiada określony zasięg $Z_A(H)$ i $Z_B(H)$. Jeżeli zasięg $Z_A(H)$ leży całkowicie wewnątrz zasięgu $Z_B(H)$, to czynnik A nosi nazwę *głównego*, a *czynnik B — pobocznego* (rys. 44, 45).



Rys. 46.

Jeżeli zasięgi są skrzyżowane (rys. 46), to rozróżnienie nie jest potrzebne. Na podstawie danych dotyczących zasięgów można na ogół przewidzieć występowanie trójskładnikowych azeotropów dodatnich. Gdy czynniki A i B tworzą ze sobą dwuskładnikowy azeotrop dodatni, a z szeregiem homologów H — odpowiednio serie azeotropów (A,H_i) i (B,H_i) oraz zasięg $Z_A(H)$ jest zawarty wewnątrz zasięgu $Z_B(H)$, wówczas azeotropy trójskładnikowe (A, B, H) tworzą się w granicach wyznaczonych przez zasięg czynnika głównego. Zjawisko to należy rozumieć w ten sposób, że w skład skrajnych azeotropów trójskładnikowych (A, B, H_e) i (A, B, H_k) wchodzą te same izomery H_e i H_k, które wchodzą w skład skrajnych azeotropów utworzonych przez czynnik A

z szeregiem *H*. W przypadku zasięgów skrzyżowanych azeotropy trójskładnikowe występują zwykle w granicach określonych wspólną częścią obu zasięgów (rys .46). Oczywiście, należy to traktować jako przybliżoną regułę sprawdzającą się jednak w ogromnej większości przypadków.

ZASTOSOWANIE AZEOTROPII DO ROZDZIELANIA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Odwadnianie za pomocą oddestylowania heteroazeotropu

Wysokowrzące substancje organiczne praktycznie nie rozpuszczalne w wodzie zawierają często pewne ilości wilgoci. Ze względu na wysoką temperaturę wrzenia tych substancji, mieszanina heteroazeotropowa, którą tworzą one z wodą zawiera znaczne jej ilości. Wystarcza więc oddestylować parę procent substancji, ażeby usunąć całkowicie wilgoć.

W ten sposób można odwodnić takie substancje, jak wyżej wrzące węglowodory, anilinę, nitrobenzen itp. Jeżeli dana substancja jest praktycznie nielotna, a jednocześnie higroskopijna, można ją odwadniać za pomocą pary czynnika tworzącego z wodą heteroazeotrop. Używa się np. par węglowodorów w przypadku łatwo topliwych związków nierozpuszczalnych w węglowodorach. Czterochlorek węgla ze względu na znaczny ciężar właściwy nadaje się również do tego celu. Odwadniany związek (zwłaszcza sole jako nierozpuszczalne w CCl_4) zawiesza się w środowisku czterochlorku i oddestylowuje heteroazeotrop z wodą, stosując ciągłe i energiczne mieszanie. Bezwodny związek pozostaje jako zawiesina. W tym przypadku stała substancja odwadniana musi być lżejsza od czterochlorku węgla (lub innego czynnika).

Odwadnianie wysokowrzących substancji tworzących z wodą homoazeotropy

Jeżeli substancja odwodniona tworzy z wodą homoazeotropy wrzące w granicach temperatur mniej więcej 95—100°, to łatwo dobrać niskowrzący czynnik tworzący z wodą homoazeotrop lub heteroazeotrop, ale nie tworzący azeotropu trójskładnikowego z powodu swej niskiej temperatury wrzenia. Takim czynnikiem często bywa benzen, czterochlorek węgla, trójchloroetylen lub chloroform. Czynnik dobiera się najłatwiej w ten sposób, że substancję odwadnianą traktuje się jako jeden z członów szeregu homologicznego, a wodę i proponowany czynnik — jako czynniki azeotropujące. Następnie określa się zasięgi azeotropowe wody i drugiego czynnika azeotropującego względem szeregu homologicznego, w skład którego wchodzi substancja odwadniana. Określania zasięgów dokonuje się bądź doświadczalnie, bądź na podstawie danych zaczerpniętych z literatury. Mając dane co do wzajemnego położenia obu zasięgów

można ustalić możliwość występowania lub niewystępowania azeotropu trójskładnikowego.

Odwadnianie substancji niskowrzących tworzących z wodą homoazeotropy dwuskładnikowe

Jeżeli niskowrząca substancja tworzy z wodą homoazeotrop dwuskładnikowy, na ogół nie jest możliwe dobranie czynnika azeotropującego takiego, który by tworzył z wodą dwuskładnikowy heteroazeotrop. Zazwyczaj powstają wówczas trójskładnikowe hetero- lub homoazeotropy. W azeotropach tych jednak bardzo często stosunek ilości wody do ilości odwadnianej substancji jest większy od odpowiedniego stosunku w azeotropie dwuskładnikowym. Po oddestylowaniu więc pewnej ilości azeotropu trójskładnikowego można otrzymać substancję odwodnioną jako ciecz wyczerpaną. Typowym przykładem jest odwadnianie alkoholu etylowego za pomocą benzenu. W dwuskładnikowym azeotropie etanol — woda stosunek ilości wody do ilości etanolu jest jak 1 : 19, natomiast w trójskładnikowym azeotropie etanol — woda — benzen stosunek ten wynosi 1 : 2,5. Tego rodzaju odwadnianie alkoholu stosuje się często w praktyce laboratoryjnej. Do kolby zawierającej alkohol (zazwyczaj rektyfikat 96-proc.) dodaje się pewną ilość benzenu i destyluje stosując kolumienkę rektyfikacyjną. Początkowo odchodzi azeotrop trójskładnikowy o temperaturze kondensacji 64,86° i składzie 53,9% benzenu, 22,8% etanolu, 23,3% wody (procenty molowe). Jeżeli ilość dodanego benzenu była niedostateczna, to po jego wyczerpaniu się zaczyna destylować azeotrop etanol — woda i temperatura wzrasta do 78.319°. W razie gdy dodano pewien nadmiar benzenu, po wyczerpaniu się wody zaczyna destylować najpierw azeotrop benzen — etanol o temperaturze kondensacji 68,24°, a następnie — bezwodny etanol. W celu uniknięcia strat etanolu stosuje się zazwyczaj zawracanie benzenu w sposób ciągły; zawracanie przerywa się w chwili pojawienia się azeotropu etanol — benzen, co świadczy o całkowitym odwodnieniu.

Rozdzielanie dwóch substancji tworzących homoazeotrop dwuskładnikowy oparte na wyzyskaniu zjawiska azeotropii dwuskładnikowej

Jeżeli dwie substancje *A* i *B* tworzą homoazeotrop dwuskładnikowy *(A,B)*, to ich rozdzielenie może być wykonane przez dodanie do mieszaniny substancji *A* i *B* takiego trzeciego składnika *C*, który np. ze składnikiem *A* tworzy azeotrop dwuskładnikowy o temperaturze wrzenia dostatecznie różniącej się od temperatury wrzenia drugiego składnika *B*. Wówczas najpierw oddestyluje azeotrop (*A*, *C*), a potem — czysty składnik *B*. W przypadku azeotropii ujemnej kolejność destylacji jest odwrotna. Czynnik *C* powinien być tak dobrany, aby rozdzielenie azeo-

tropu (A, C) nie nastręczało trudności (np. przez wymywanie wodą lub zastosowanie ekstrakcji).

Typowym przykładem jest rozdzielenie azeotropowej mieszaniny benzen-cykloheksan. Ponieważ aceton tworzy azeotrop tylko z cykloheksanem, a nie tworzy go z benzenem, ani też nie powstaje azeotrop trójskładnikowy, więc dodając acetonu do mieszaniny benzen-cykloheksan można oddestylować cykloheksan w postaci azeotropu dwuskładnikowego. Rozdzielenia cykloheksanu od acetonu dokonuje się łatwo przez wymycie acetonu wodą.

Rozdzielanie substancji tworzących azeotropy i zeotropy styczne i prawie styczne

Wśród substancji organicznych spotyka się często układy, w których główna substancja jest zanieczyszczona niewielką ilością domieszek znacznie od niej wyżej wrzących i tworzących z substancją główną azeotropy i zeotropy styczne lub prawie styczne.

Teoretyczne podstawy rozdzielania takich mieszanin nie są jeszcze dobrze opracowane, jednak na podstawie zbadania konkretnych przykładów można podać pewne wytyczne dane umożliwiające rozdzielenie takich mieszanin.

Rozwiązanie ograniczy się albo do wyszukania takiej substancji, która z domieszkami utworzy azeotropy wrzące niżej od substancji oczyszczanej, co umożliwi ich oddestylowanie, albo takiej substancji, która z substancją oczyszczaną tworzy azeotrop, a nie tworzy go z domieszkami. W drugim przypadku czynnik azeotropujący powinien dać się łatwo oddzielić od substancji oczyszczanej.

Jeżeli zanieczyszczenia tworzą szereg homologiczny, to w charakterze czynnika azeotropującego można użyć ich niższych homologów (lub ich mieszaniny), które nie tworzą azeotropów z wyższymi członami szeregu homologicznego, lecz tworzą mieszaniny azeotropowe z oczyszczoną substancją. Mieszaniny te będą oczywiście miały niższą temperaturę wrzenia.

Rozdzielanie substancji przez wyzyskanie zjawiska azeotropii trójskładnikowej

Dla wielu azeotropów dwuskładnikowych (A, B) niepodobna dobrać takiej trzeciej substancji C, która by tworzyła azeotrop tylko z jednym składnikiem. Natomiast można tak dobrać substancję C, by utworzyła ona ze składnikami A i B azeotrop trójskładnikowy (A, B, C). W azeotropie tym stosunek ilościowy $\left(\frac{A}{B}\right)$ może być większy lub mniejszy od odpowiedniego stosunku $\left(\frac{A}{B}\right)$ w azeotropie dwuskładnikowym (A, B). Po oddestylowaniu więc pewnej ilości azeotropu (A, B, C) pozostanie czysty składnik A lub B.

Zagadnienie doboru odpowiedniej substancji nastręcza niekiedy znaczne trudności. Wielką pomocą są tu tablice azeotropowe umożliwiające zorientowanie się co do charakteru azeotropów utworzonych przez dane substancje.

KRYSTALIZACJA. UWAGI WSTĘPNE

Fizykochemiczne podstawy krystalizacji oraz typowe postacie krzywych równowagi w układach dwuskładnikowych zostały już wyczerpująco omówione w jednym z poprzednich rozdziałów. Poniżej zamieszczono pewne dane dotyczące powstawania układów eutektycznych lub kryształów mieszanych w związku z budową chemiczną substancji wchodzących do układu, jak również będą omówione układy trójskładnikowe.

Poznanie zależności zachodzącej pomiędzy budową chemiczną związków a charakterem krzywej równowagi: faza ciekła — faza stała ma istotne znaczenie. Ostatnio na podstawie danych zaczerpniętych z literatury udało się (T. Penkala, praca doktorska w druku) ustalić szereg reguł wiążących budowę chemiczną z charakterem faz stałych tworzonych przez mieszaniny dwuskładnikowe związków organicznych. Ważniejsze reguły zostaną omówione w dalszych rozdziałach niniejszej książki. Jednocześnie zostaną podane te wyniki prac W. Świętosławskiego [W. Świętosławski, Special report on further investigations on the problem of thiourea manufacture, Mellon Institute of Industrial Research (1944)] nad układami trójskładnikowymi, które mogą mieć zastosowanie w pracowni organicznej.

Budowa krystaliczna związków organicznych

Substancje organiczne mają zwykle sieci krystaliczne molekularne, w których można wyróżnić grupy atomów tworzących cząsteczki. Siły działające między cząsteczkami są najczęściej siłami Van der Waalsa. Ze względu na kształt cząsteczek według Evansa i Goldschmidta można wyróżnić cztery duże grupy kryształów związków organicznych (z wyjątkiem związków wielkocząsteczkowych).

Do pierwszej grupy należą związki o prostej często symetrycznej budowie cząsteczek, np. typu CH_4. Struktury te odznaczają się najgęstszym (lub zbliżonym do najgęstszego) ułożeniem cząsteczek w sieci krystalicznej.

Druga grupa — to cząsteczki o kształcie wydłużonym, np. kryształy węglowodorów parafinowych, alkoholi i kwasów tłuszczowych. Każda cząsteczka przedstawia łańcuch zygzakowaty. Cząsteczki są ułożone równolegle. Obecność grup polarnych warunkuje nierównomierny rozkład

ładunków i — co za tym idzie — powoduje asocjację cząsteczek. Skrócenie odległości pomiędzy polarnymi grupami prowadzi do wytworzenia się struktur złożonych z dwóch warstw. Kierunki wydłużenia cząsteczek w tych warstwach mogą być prostopadłe lub pochylone w stosunku do podstawy (płaszczyzny warstwy).

Trzecią grupę tworzą substancje o płaskich cząsteczkach, np. benzen, naftalen, antracen. Związki aromatyczne w większości przypadków mają kształt elipsoidy.

Do grupy czwartej należy zaliczyć związki o skomplikowanej budowie trójwymiarowej, jak np. kamfora lub strychnina. Cząsteczki te można również w przybliżeniu przedstawić w postaci elipsoidy trójwymiarowej.

Ułożenie cząsteczek związków organicznych podlega regule Kitajgorodskiego. Według niej w kryształach o strukturze cząsteczkowej istnieje dążność do najściślejszego ułożenia się cząsteczek. Najczęściej kryształy związków organicznych można rozpatrywać jako ścisły układ warstw. W obrębie warstw cząsteczki są tak ułożone, że polarność ich nie przejawia się w kierunku prostopadłym do warstwy. Liczba koordynacyjna wynosi zwykle 6, co odpowiada najgęstszemu ułożeniu. Według reguły Kitajgorodskiego zdolność tworzenia się roztworów stałych (czyli zastępowania się cząsteczek w sieci krystalicznej) jest uzależniona od podobieństwa kształtu i rozmiarów zastępujących się cząsteczek. Zastępowanie może zachodzić pomiędzy atomami, grupami atomów i cząsteczkami. Na przykład roztwory stałe tworzą: chlorobenzen i bromobenzen, hydrazobenzen i benzyloanilina, benzen i tiofen.

Reguły zastępowania

Reguła 1. Skłonność do tworzenia roztworów stałych jest na ogół większa w związkach pierścieniowych niż łańcuchowych.

Reguła 2. Węglowodory pierścieniowe o tej samej liczbie pierścieni tworzą zazwyczaj roztwory stałe, np. benzen i cyklopentadien, naftalen i inden, fenantren i antracen.

Reguła 3. Węglowodory pierścieniowe tworzą na ogół roztwory stałe ze związkami heterocyklicznymi o tej samej liczbie pierścieni.

Jednak benzen z pirydyną tworzy roztwór stały z luką mieszalności, a związki heterocykliczne o dwóch atomach azotu w pierścieniu z odpowiednimi związkami karbocyklicznymi nie tworzą roztworów stałych.

Reguła 4. Analogiczne pochodne związków tworzących roztwory stałe tworzą często pomiędzy sobą roztwory stałe, np. p-ksylen i α,α'-dwumetylotiofen.

Reguła 5. Podstawienie wodoru grupą OH lub NH_2 stwarza prawdopodobieństwo powstawania roztworów stałych substancji zawierają-

cych te grupy z substancją wyjściową. Benzen z fenolem tworzy jednak eutektyk.

Reguła 6. Pochodne chlorowe i bromowe, bromowe i jodowe, jodowe i chlorowe tworzą roztwory stałe. W tych ostatnich zdolność mieszania jest ograniczona.

Reguła 7. Pochodne orto i meta lub para tego samego chlorowca tworzą eutektyki.

Reguła 8. Według poglądu W. Świętosławskiego im bardziej złożone są cząsteczki, tym łatwiej tworzą one roztwory stałe, gdyż procentowa zmiana objętości cząsteczki jest mniejsza. Na przykład benzen ze swymi pochodnymi tworzy na ogół eutektyki, a naftalen z analogicznymi pochodnymi (pochodne chlorowcowe, β-naftol) — roztwory stałe. Jednak z metylo- i etylonaftalenami naftalen tworzy eutektyki.

Reguła 9. Zdolność tworzenia roztworów stałych zmienia się ze zmianą miejsca podstawienia, np. naftalen i jego β-pochodne tworzą roztwory stałe, a z analogicznymi α-pochodnymi tworzy on eutektyki.

Reguła 10. Grupa metylowa może być na ogół zastąpiona atomem chloru lub bromu. Na przykład β-chloronaftalen i β-metylonaftalen tworzą roztwór stały.

Reguła 11. Wodór może być zastąpiony grupą metylową. Na przykład roztwór stały tworzy fenol i o-krezol.

Reguła 12. Grupa metylowa może być zastąpiona grupą etylową.

Reguła 13. Pochodne nitrowe i analogiczne pochodne chlorowcowe mogą tworzyć roztwory stałe.

Reguła 14. Pochodne chlorowe i cyjanowe mogą tworzyć roztwory stałe.

W wielu przypadkach zaobserwowano zastępowanie się w roztworach stałych następujących grup:

$-O-$,	$-S-$	$NH-NH$,	$CH=CH$	CH_2-CH_2 ,	$C=C$
$-O-$,	$-NH-$	CH_2-NH ,	$CN=N$	$N=N$,	$C=C$
$-O-$,	$-CH_2-$	CH_2-NH ,	$CH=N$	$CH=N$,	$C=C$
$-NH-$,	$-CH_2-$	CH_2-NH ,	$CH=CH$	$CH=CH$,	$C=C$
$=CH-$,	$=N-$	CH_2-CH_2 ,	$N=N$	$N=N$,	$N=N$ ‖ O
$CH=CH$,	CH_2-CH_2	CH_2-CH_2 ,	$CH=N$		
$NH-NH$,	$N=N$	$NH-NH$,	$C=C$		
$NH-NH$,	$CH=N$	CH_2-NH ,	$C=C$		

Należy zaznaczyć, że według Krawczenki znaczna różnica polarności wpływa ujemnie na zdolność tworzenia roztworów stałych, nawet przy małych wymiarach i niewielkich różnicach w kształcie cząsteczek, np. benzen-pirydyna i tiofen-pirydyna. Słabą mieszalność cząsteczek syme-

trycznych i niesymetrycznych można tłumaczyć również znaczną różnicą momentów dipolowych.

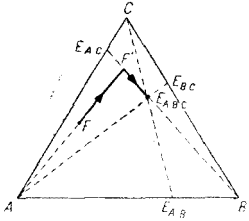
Układy trójskładnikowe. Eutektyki doskonałe

Spośród trójskładnikowych układów tworzonych przez związki organiczne wiele z nich można przedstawić jako układy doskonałe. Pojęcie trójskładnikowych układów doskonałych zostało wprowadzone przez W. Świętosławskiego w wyniku szeregu prac teoretycznych i doświadczalnych nad układami trójskładnikowymi. Dla układów tego rodzaju są spełniane następujące założenia:

1. Fazy stałe są czystymi składnikami *ABC*.

2. Punkt eutektyku trójskładnikowego leży na przecięciu trzech linii prostych, które będą rzutami na trójkąt stężeń Gibbsa prostych łączących wierzchołki trójkąta *ABC* z punktami eutektyków dwuskładnikowych E_{AB}, E_{AC}, E_{BC} (rys. 47).

Pole trójkąta stężeń można podzielić na trzy części *A*, *B* i *C*. Podczas krzepnięcia dowolnej mieszaniny, np. leżącej w polu *A* — punkt *F* (rys. 47), będzie wydzielał się czysty składnik *A* tak długo, aż zostanie osiągnięty skład mieszaniny, z której zacznie wydzielać się eutektyk dwuskładnikowy E_{AC}. W miarę wydzielania się eutektyku dwuskładnikowego skład mieszaniny ciekłej zbliża się do składu eutektyku trójskładnikowego E_{ABC}. Po osiągnięciu tego składu zaczyna krzepnąć eutektyk trójskładnikowy aż do całkowitego zestalenia się pozostałej mieszaniny ciekłej. Oczywiście temperatura krzepnięcia eutektyku trójskładnikowego przez cały czas pozostaje stała (jeżeli nie ma zanieczyszczenia).



Rys. 47.

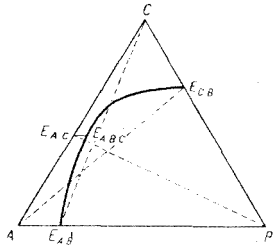
Początkowy skład mieszaniny został oznaczony jako punkt *F* leżący w polu *A*. Początkowo wydziela się czysty składnik *A*, a skład mieszaniny zmienia się wzdłuż linii *FF'*. Mieszanina ciekła wzbogaca się w składniki *B* i *C*. Po osiągnięciu punktu *F'* zaczyna się wydzielać eutektyk E_{AC} i temperatura krzepnięcia stopniowo obniża się, a mieszanina ciekła wzbogaca się w składnik *B* aż do osiągnięcia układu eutektyku trójskładnikowego.

Zupełnie podobnie przebiegałaby krystalizacja, gdyby punkt *F* leżał w polu *B* lub *C* z tą różnicą, że jako składnik czysty wydzielałaby się początkowo substancja *B* lub *C*, a następnie odpowiednio eutektyki dwuskładnikowe E_{AB} lub E_{BC}.

Z powyższego przedstawienia wynika, że trójskładnikowy układ tworzący doskonały eutektyk nie sprzyja rozdzieleniu składników. Można wyodrębnić tylko część jednego ze składników będącego w nadmiarze. Jeżeli dana mieszanina odpowiada składowi leżącemu na liniach będących rzutami AE_{BC}, BE_{AC} lub CE_{AB}, to nie udaje się wydzielić żadnego ze składników A, B lub C w stanie czystym.

Eutektyki trójskładnikowe niedoskonałe

Niedoskonałym eutektykiem trójskładnikowym nazywa się taki eutektyk, który nie leży w punkcie przecięcia się rzutów AE_{CB}, BE_{AC} i CE_{AB} (rys. 48). W dziedzinie związków organicznych istnieje pewna liczba układów tworzących trójskładnikowe eutektyki niedoskonałe. Oprócz tego często do układu tworzącego eutektyk doskonały dwuskładnikowy dodaje się trzeci składnik tworzący z dwoma poprzednimi układ eutektyczny niedoskonały. W odróżnieniu od przypadku eutektyku doskonałego rzuty przestrzennych krzywych równowagi F_{CB}, E_{ABC}; E_{AC}, E_{ABC} i E_{AB}, E_{ABC} na płaszczyznę trójkąta stężeń są krzywymi płaskimi. Z tego wynika, że zależnie od temperatury krystalizacji stosunek składników, np. C i B, w fazie stałej jest zmienny. Prowadząc więc krystalizację w niższej lub w wyższej temperaturze otrzymuje się mieszaniny bogatsze w składnik C lub w składnik B. Jeżeli więc np. składnik A został dodany celowo, aby stworzyć układ trójskładnikowy niedoskonały, i składnik ten może być łatwo oddzielony (np. dzięki lotności lub rozpuszczalności), to można osiągnąć rozdzielenie składnika C od składnika B, mimo że tworzą one ze sobą dwuskładnikowy eutektyk doskonały.



Rys. 48.

II A. SPRZĘT I CZYNNOŚCI LABORATORYJNE

Opracował J. Cieślak

GATUNKI SZKŁA UŻYWANE DO WYROBU NACZYŃ LABORATORYJNYCH

Szkło odznacza się bardzo dużą wytrzymałością na ściskanie (od 4000 do 12 000 kG/cm^2) oraz znaczną wytrzymałością na rozciąganie (od 300 do 900 kG/cm^2). Dużą jego wadą jest bardzo mała odporność na uderzenie (od 1—3,1 kG/cm^2). Własności fizyczne i chemiczne szkła zależą od jego gatunku i wahają się w dość szerokich granicach. Z tego też względu do określonych czynności laboratoryjnych używa się naczyń wykonanych z odpowiednio dobranego szkła.

Powszechnie używane miękkie szkło sodowe albo potasowe jest nieodporne na nagłe zmiany temperatury, wykazuje zbyt dużą rozpuszczalność w roztworach zasad i kwasów i znajduje zastosowanie tylko do wyrobu butelek, słojów, flaszek Wullfa oraz kolb ssawkowych itp. Miękkie szkło specjalne, używane do wyrobu naczyń chemicznych (PWO, Stützerbach, Jena 16 III) odznacza się dość znaczną odpornością na działanie wody i substancji żrących, natomiast nie jest wytrzymałe na nagłe zmiany temperatury.

Szkło jenajskie „Jena 20" jest najczęściej używanym szkłem w laboratorium, gdyż oprócz cennych zalet mechanicznych ma względnie mały współczynnik rozszerzalności ($4{,}8 \cdot 10^{-6}$) i stosunkowo dużą odporność na działanie wody, kwasów, zasad i soli. Jego temperatura mięknienia wynosi 570°.

Szkło Duran, bardziej miękkie od zwykłego szkła jenajskiego, o temp. mięknienia 540°, ma znacznie mniejszy współczynnik rozszerzalności ($3{,}6 \cdot 10^{-6}$), jest natomiast mniej odporne na działanie wody i zasad. Stosuje się je do wyrobu naczyń narażonych na nagłe zmiany temperatury (kolby destylacyjne, stożkowe, kuliste itp.).

Szkło Pyrex jest jeszcze bardziej odporne na działanie temperatury (wsp. rozsz. $3{,}2 \cdot 10^{-6}$), ze względu na dużą zawartość krzemionki (do 80%) jest ono odporne na działanie kwasów, natomiast jego odporność na działanie mocnych zasad jest bardzo mała.

Ostatnio wytwórnia szkła w Jenie (NRD) wypuściła na rynek nowy gatunek szkła Rasotherm posiadający wszystkie zalety szkła Pyrex. Z twardych gatunków szkła laboratoryjnego najwyższą temperaturę mięknienia (800°) ma szkło Supremax wyrabiane wyłącznie w postaci

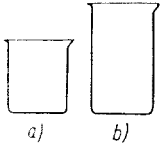
rur. Twarde szkło Durobax (temperatura mięknienia 660°) jest odporne na ciśnienie do 30 at.

Kwarc, czysta krzemionka, ze względu na najmniejszy współczynnik rozszerzalności ($0{,}54 \cdot 10^{-6}$) i bardzo wysoką temperaturę mięknienia (1400°) używany bywa do wyrobu tygli, parownic i aparatury specjalnej. Kwarc jest odporny na kwasy, ulega jednak działaniu roztworów alkalicznych.

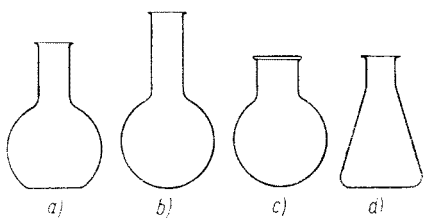
RODZAJE NACZYŃ LABORATORYJNYCH

Bardzo ważną, ale niestety często niedocenianą w laboratorium, sprawą jest dobór odpowiednich naczyń i aparatury do poszczególnych czynności laboratoryjnych. Z tych więc względów należy zapoznać się z typowymi rodzajami naczyń laboratoryjnych.

Zlewki. Stosuje się je jako naczynia pomocnicze do pracy z roztworami wodnymi, ale nigdy do cieczy organicznych. Nie należy stosować ich do odparowywania. Mogą one również służyć jako naczynia do przeprowadzania reakcji przebiegających w temperaturach nie przekraczających 100°, kiedy nie jest konieczne izolowanie układu od wpływów powietrza i wilgoci. W użyciu są dwa typy zlewek: niskie (rys. 49a) i wysokie (rys. 49b).



Rys. 49.



Rys. 50.

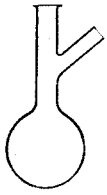
Kolby. Kolby z dnem płaskim (rys. 50a) z wąską i szeroką szyją służą jako naczynia pomocnicze do przyrządzania i przechowywania roztworów itp. Nie należy używać ich do czynności przeprowadzanych w wysokich temperaturach lub pod zmniejszonym ciśnieniem.

Do przeprowadzania reakcji zachodzących w podwyższonej temperaturze używa się wyłącznie kolb kulistych, najczęściej z szeroką szyją, wykonanych ze szlachetnych gatunków szkła (rys. 50b,c). Kolb kulistych zaopatrzonych w nasadkę destylacyjną, deflegmator lub kolumnę rektyfikacyjną używa się do destylacji.

Kolb kulistych z długą szyją (rys. 50b) używa się specjalnie

do destylacji z parą wodną, a kolb kulistych z krótką szyją — jako odbieralników do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

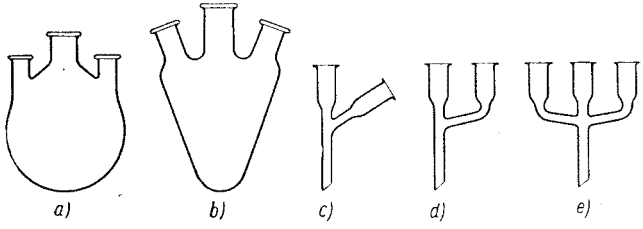
Kolby stożkowe (Erlenmeyera, rys. 50d) z wąskimi i szerokimi szyjami, ze względu na swój kształt zapewniający małą powierzchnię parowania, używane bywają przede wszystkim do krystalizacji. Podobnie jak kolby z dnem płaskim oraz zlewki znajdują one zastosowanie jako naczynia pomocnicze. Kolby stożkowe są zupełnie nieodpowiednie do pracy pod zmniejszonym ciśnieniem.



Rys. 51.

Kolby kuliste specjalne. Do bromowania i innych reakcji używa się kolb z szeroką lub wąską, skośnie dotopioną, rurką (rys. 51).

Bardziej skomplikowane czynności, w których ogrzewanie połączone jest z równoczesnym mechanicznym mieszaniem i wkraplaniem, wykonuje się najczęściej w kolbach różnego kształtu z dwiema lub trzema szyjami (rys. 52a,b). W braku kolb o wielu szyjach używa się specjalnych nasadek szklanych (rys. 52c,d,e), dostosowanych do kolb kulistych z szeroką szyją.



Rys. 52.

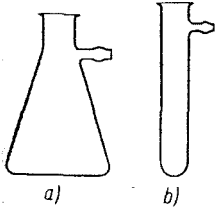
Kolby ssawkowe grubościenne (rys. 53a) służą do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Do małych ilości roztworów stosuje się probówki ssawkowe (rys. 53b). Kolb i probówek ssawkowych można używać jako odbieralników do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Do destylacji używa się kolb destylacyjnych. Typ kolby do destylacji substancji wysokowrzących z wysoko osadzoną rurką odpływową przedstawiono na rys. 54a, — niskowrzących — na rys. 54b.

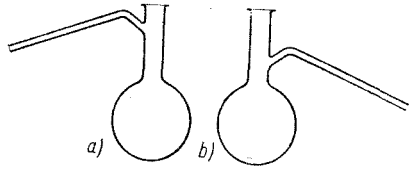
Do destylacji substancji łatwo krzepnących używa się kolb destylacyjnych (szablastych) Anschütza (rys. 55) z rozszerzoną boczną rurką odpływową.

Kolby Claisena zwykłe (rys. 56a) i z deflegmatorem (rys. 56b)

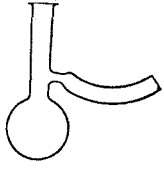
służą do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Do destylacji małych ilości cieczy bardzo dogodne są kolby Claisena o kształcie gruszkowatym (rys. 57).

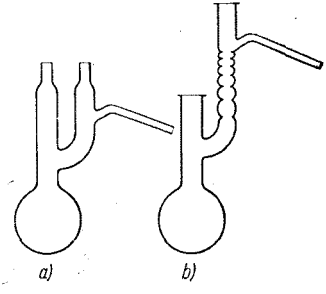


Rys. 53.

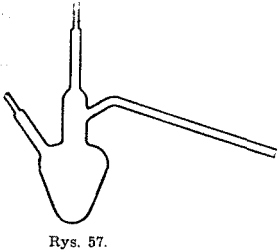


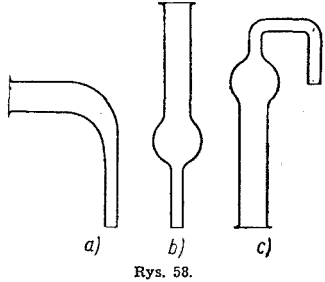
Rys. 54.


Rys. 55.



Rys. 56.


Rys. 57.



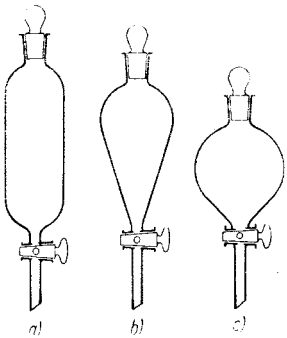
Rys. 58.

Chłodnice. Do destylacji cieczy wysokowrzących stosuje się chłodnice powietrzne (rys. 129b). Do destylacji cieczy *niskowrzących* używa się chłodnicy Liebiga (rys. 129a). Różne typy chłodnic zwrotnych przedstawiono na rys. 129. Służą one do ogrzewania cieczy lotnych.

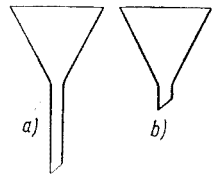
Do łączenia odbieralnika z chłodnicą podczas destylacji używa się tzw. przedłużaczy destylacyjnych (rys. 58a) z wtopioną rurką boczną lub bez rurki bocznej.

Do zabezpieczenia wnętrza aparatury od dostępu wilgoci stosowane są rurki wypełnione najczęściej chlorkiem wapniowym (rys. 58b, c).

Rozdzielacze i wkraplacze. Do wkraplania cieczy do mieszaniny reakcyjnej służą wkraplacze cylindryczne (rys. 59a) i gruszkowate (rys. 59b) z długą lub krótką rurką odpływową. Grubościenne rozdzielacze (rys. 59c) znajdują zastosowanie do rozdzielania dwu niemieszających się cieczy w ekstrakcji nieciągłej.

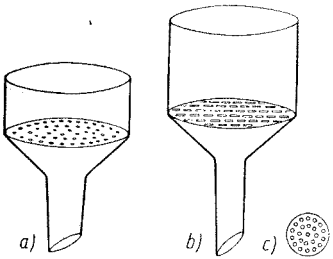


Rys. 59.

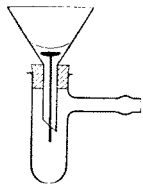


Rys. 60.

Lejki. Zwykłe lejki szklane z długą lub krótką rurką odpływową (rys. 60a,b) znajdują zastosowanie do sączenia cieczy pod zwykłym ciśnieniem. Szybki odpływ sączonej cieczy zapewnia lejek z nacięciami na powierzchni wewnętrznej.



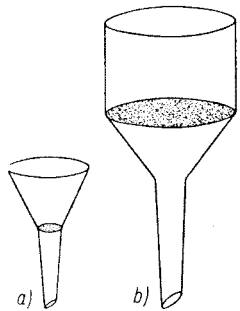
Rys. 61.



Rys. 62.

Do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem używa się lejków sitowych szklanych (rys. 61b) albo porcelanowych (Büchnera, rys. 61a). W braku lejka sitowego można stosować zwykły lejek szklany z odpowiednią

dziurkowaną wkładką porcelanową, tzw. płytką Witta (rys. 61c, 63a). Do sączenia bardzo małych ilości substancji używa się zwykłych lejków z wkładką szklaną wykonaną z bagietki (rys. 62). Bardzo dogodne w użyciu są cylindryczne lejki szklane Schotta z wtopioną porowatą płytką szklaną (rys. 63b). Grubość płytek sączących dobrana jest w ten sposób, że wytrzymują one ciśnienie 2 at, a więc znajdują pełne zastosowanie do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Do szybkiego i dokładnego sączenia za pomocą lejków ze szklaną płytką porowatą konieczny jest dobór płytek szklanych o odpowiedniej porowatości.



Rys. 63.

Sączki ze szklaną płytką porowatą znakowane są literą pomiędzy dwiema liczbami. Pierwsza z liczb określa górną średnicę lejka. Duża litera oznacza gatunek szkła. G — Jena 20, D — Duran, N — szkło normalne Jena 16. III, B — kwarc. Druga liczba podaje stopień porowatości płytki sączącej. Dodatkowa litera P oznacza, że płytka jest polerowana.

W tablicy 1 podano przeciętne wielkości porów w płytkach sączących.

Tablica 1

Przeciętne wielkości porów w płytkach sączących

Fabryczny numer	Przeciętna średnica porów w μ	Zastosowanie
00	200 — 500	rozpraszanie gazów w cieczach pod zwykłym ciśnieniem
0	150 — 200	
1	90 — 150	podkład pod filtr azbestowy lub papierowy; odsączanie grubokrystalicznych osadów; rozpraszanie gazów w cieczach pod ciśnieniem
2	40 — 90	praca z krystalicznymi osadami
3	15 — 40	praca z drobnokrystalicznymi osadami
4	5 — 15	odsączanie bardzo drobnokrystalicznych osadów
5	1 — 1,5	odsączanie drobnoustrojów

Aparatura szlifowa. W porównaniu ze szkłem korek lub guma używane do łączenia poszczególnych części aparatury szklanej wykazują znacznie mniejszą wytrzymałość na działanie temperatury, a zwłaszcza guma, która nie wytrzymuje temperatury ponad 140°. Odporność ich na działanie wielu odczynników chemicznych jest jeszcze mniejsza. Guma z kauczuku naturalnego i syntetycznego pod wpływem szeregu rozpuszczalników, jak benzen, toluen, eter, aceton, łatwo ulega pęcznieniu.

Zastosowanie szlifów szklanych do łączenia poszczególnych części aparatury chemicznej usuwa w pełni trudności w pracy laboratoryjnej związane z użyciem korka i gumy. Stosowanie szlifów zaoszczędza czas zestawiania i rozmontowywania aparatury. Preparaty wykonane w aparaturze szlifowej pozbawione są zanieczyszczeń pochodzących z rozkładu korka lub gumy.

Rozmiary szlifów są na ogół znormalizowane: stożek 1 : 10, kąt stożka $2^0\,52' \pm 1'$ (norma niemiecka), kąt $2^0\,51'\,45''$ (norma angielska). Dla oznaczenia szlifu znormalizowanego miarodajna jest jego największa górna średnica oraz całkowita jego długość.

Szlify powinny być tak wykonane, aby były szczelne pod zmniejszonym ciśnieniem. Ponieważ istnieją pewne różnice między znakowaniem i normalnymi angielskimi, niemieckimi i amerykańskimi podano dla orientacji tabelę norm szlifów o pełnej długości. Te same normy obejmują też szlify skrócone: 3/4, 1/2 i 1/4. Tablica 2 podaje szlif normalny.

Tablica 2

Oznaczenia i wymiary szlifów

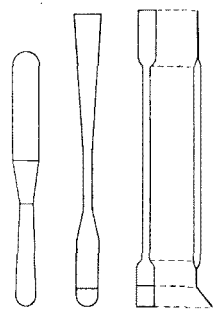
Oznaczenie szlifu (obecne)			Oznaczenie szlifu (dawne)		Wymiary		
niemieckie	angielskie	amerykańskie	znak normalizacyjny	znak DIN-Denog	największa średnica	najmniejsza średnica	długość szlifu
5/20	A. 5	5/20	000	3/10	5	3	20
7,5/25	A. 7	7/25	00	5/10	7,5	5	25
10/30	A. 10	10/30	0	7/10	10	7	30
		12/30			12	9	30
12,5/32,5	A. 12		1/2		12,5	9,25	32,5
14,5/35	A. 14	14/35	1	11/10	14,5	11	35
	A. 16				16	12,5	35
18,8/38	A. 19	19/38	2	15/10	18,8	15	38
24/40	A. 24	24/40	3	20/10	24	20	40

Tablica 2 (cd.)

Oznaczenie szlifu (obecne)			Oznaczenie szlifu (dawne)		Wymiary		
niemieckie	angielskie	amerykańskie	znak normalizacyjny	znak DIN-Denog	największa średnica	najmniejsza średnica	długość szlifu
29,2/42	A. 29	29/42	4	25/10	29,2	25	42
34,5/45	A. 34	34/45	5	30/10	34,5	30	45
	A. 40	40/50	6		40	35	50
45/50	A. 45	45/50	7	40/10	45	40	50
	A. 50	50/50	8		50	45	50
55/50	A. 55	55/50	9	50/10	55	50	50
	A. 60	60/50	10		60	55	50
70/60	A. 70	71/60	11		70	64	60
85/70	A. 85		12		85	78	70
100/80					100	92	80

Zestawianie aparatury szlifowej z części wykonanych przez różne firmy nie zawsze jest celowe ze względu na odmienne gatunki szkła oraz na niewielkie różnice w wymiarach.

Łopatki. Na rys. 64a,b,c przedstawione są najczęściej używane typy łopatek wykonanych ze stali, niklu lub porcelany. Łopatki służą przeważnie do zdejmowania osadów ze ścianek naczynia i sączka oraz do przenoszenia ich na bibułę.



Rys. 64.

MYCIE, CZYSZCZENIE I SUSZENIE SZKŁA

W laboratorium chemicznym należy przyzwyczaić się do mycia i czyszczenia aparatury szklanej bezpośrednio po jej użyciu. Osady i zanieczyszczenia pozostawione przez dłuższy czas ulegają często zmianom chemicznym i fizycznym, wskutek czego odmycie ich bywa znacznie trudniejsze. Żrące osady o charakterze zasadowym mogą powodować uszkodzenia szkła.

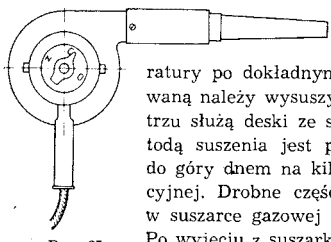
Dobór rozpuszczalnika używanego do mycia naczyń nie powinien być przypadkowy, lecz dostosowany do rodzaju zanieczyszczeń. Substancje o charakterze zasadowym odmywa się rozcieńczonymi lub stężonymi kwasami mineralnymi, substancje o charakterze kwaśnym — roztworem sody albo ługiem sodowym. Do rozpuszczenia substancji obojętnych używa się alkoholu, acetonu, benzyny, benzenu, eteru itp. Pozostałości po destylacji najłatwiej jest

rozpuścić w przedgonie. Zwęglone resztki po reakcji utlenia się ogrzewając naczynie z mieszaniną chromową.

Naczynia po wstępnym umyciu pozostawia się na pewien czas w mieszaninie chromowej, którą przyrządza się przez rozpuszczenie 5 g dwuchromianu sodowego lub potasowego w 5 ml wody i dodanie do tego roztworu powoli 100 ml stęż. kwasu siarkowego, albo przez rozpuszczenie 5 g dwuchromianu sodowego w 100 ml kwasu siarkowego ogrzanego do temp. 100°. Podobnie silne utleniające własności ma mieszanina azotanu sodowego i stęż. kwasu siarkowego. Naczynie po wyjęciu z mieszaniny chromowej przemywa się wodą wodociągową, następnie wodą destylowaną i suszy.

Resztki osadów przylegające do ścianek naczynia usuwa się za pomocą specjalnych szczotek do mycia szkła. Szczotek nie należy nigdy używać do mycia naczyń substancjami żrącymi, jak stężonymi kwasami, ługami, mieszaniną chromową itp. Stosowanie proszków myjących nie zawsze jest wskazane, ponieważ często mogą być one przyczyną porysowania szkła i następnie jego pękania. Dlatego nigdy nie należy myć szkła piaskiem. Zamiast proszków najlepiej jest stosować bezwodną sodę (bielidło).

Sączki ze szklaną płytką porowatą należy myć natychmiast po użyciu. Lejki o mniejszej gęstości płytki (od 0 do 3) spłukuje się przepuszczając strumień wody w odwrotnym kierunku. Na zwykły kran nakłada się kawałek węża gumowego, z którym łączy się rurkę odpływową lejka. Sączki o porowatości 4 należy spłukiwać stosując kolbę ssawkową. Po spłukaniu mechanicznym sączki należy oczyścić chemicznie z zaadsorbowanych w porach osadów stosując odpowiednie rozpuszczalniki.



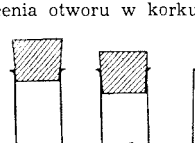
Rys. 65.

Naczynia szklane i części aparatury po dokładnym umyciu i spłukaniu wodą destylowaną należy wysuszyć. Do powolnego suszenia na powietrzu służą deski ze skośnie wbitymi kołkami. Dobrą metodą suszenia jest pozostawienie naczynia odwróconego do góry dnem na kilka godzin na skrawku bibuły filtracyjnej. Drobne części aparatury szklanej można suszyć w suszarce gazowej lub elektrycznej w temp. 100—120°. Po wyjęciu z suszarki naczynie należy przedmuchać strumieniem suchego powietrza w celu usunięcia pary wodnej, która po oziębieniu skrapla się na ściankach. Szybkie suszenie ułatwiają dmuchawki z przepływem zimnego lub gorącego powietrza (rys. 65). Przepłukanie szkła (po wodzie destylowanej) alkoholem i eterem lub acetonem znacznie przyśpiesza suszenie.

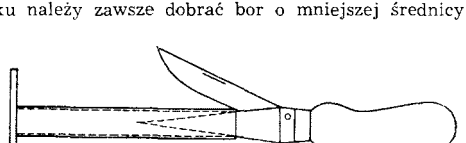
KORKI ZWYKŁE I GUMOWE

Do łączenia części aparatury szklanej lub do szczelnego zamykania naczyń służą korki zwykłe lub gumowe. Zwykły korek w dobrym gatunku zapewnia dużą szczelność aparatury. W przypadku gdy potrzebne jest zupełnie szczelne zamknięcie, stosuje się korek gumowy. Wadą korków gumowych jest ich mała odporność na działanie temperatury i odczynników chemicznych, zaletą — dość łatwa ich obróbka. Należy pamiętać o tym, że raz użyty korek jest zawsze zanieczyszczony. W miarę możności zawsze należy używać nowych korków. Tylko w pracy seryjnej z tymi samymi substancjami można używać wielokrotnie tych samych korków. Mycie korków zwykłych nie daje nigdy dobrych wyników ze względu na ich porowatość. Korki gumowe można łatwiej oczyścić i dlatego są one bardziej ekonomiczne w użyciu. Do korkowania używa się zawsze korka o średnicy nieco większej od średnicy otworu. Korek należy uprzednio ugnieść w specjalnym ściskaczu w celu nadania mu elastyczności.

Tak przygotowany korek ruchem obrotowym wkłada się w otwór naczynia. Na rys. 66a przedstawiono prawidłowo włożony korek, a na rys. 66b — nieprawidłowo. Do wiercenia otworów w korkach służą odpowiednie bory (świdry) metalowe (mosiężne lub żelazne). Do wywiercenia otworu w korku należy zawsze dobrać bor o mniejszej średnicy



Rys. 66.

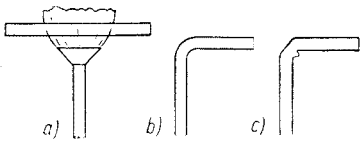

Rys. 67.

niż żądany otwór .Przed wierceniem otworu w korku gumowym bor należy zwilżyć gliceryną, co zmniejsza tarcie. Bory do korka ostrzy się za pomocą odpowiedniego noża (rys. 67). W czasie wiercenia bor obraca się równocześnie bardzo lekko wciskając go w korek. Silniejszy nacisk jest niepożądany, gdyż daje zawsze nierówną, poszarpaną powierzchnię otworu w korkach zwykłych, a znacznie zmniejszony otwór w korkach gumowych. Opieranie korka o stół laboratoryjny nie jest wskazane, gdyż mimowoli zwiększa nacisk oraz może zniszczyć stół i stępić ostrze bora. Otwór w korku powinien być równoległy do ścianek szyi naczynia, co znacznie ułatwia prawidłowe zestawienie aparatury. Zbyt wąski otwór w zwykłym korku można powiększyć za pomocą okrągłego pilnika. Montując aparaturę najpierw należy umocować w otworze korka odpowiednią

jej część, np. rurkę chłodnicy, termometr, rurkę kolby destylacyjnej, deflegmator itp., a potem całość obsadzić w odpowiednim otworze. Korki gumowe nakłada się po uprzednim zwilżeniu rurki i otworu korka gliceryną. Zakładanie i zdejmowanie korków należy wykonywać bardzo ostrożnie (niezbyt energicznie), gdyż czynność ta jest najczęstszym powodem odłamywania kruchych części aparatury szklanej przez niewprawnego pracownika, przy czym bardzo łatwo o skaleczenie. Przyssany do szkła korek gumowy można zdjąć za pomocą zwilżonego gliceryną bora o średnicy trochę większej niż średnica rurki, wciskając go między ściankę szklaną a powierzchnię gumy bez poszerzania otworu pierwotnego.

RURKI SZKLANE

Jako łączników poszczególnych części aparatury używa się bardzo często rurek szklanych o różnej grubości ścianek i różnych średnicach. Z tego też względu każdy chemik powinien dobrze opanować elementarne czynności związane z cięciem, zginaniem i zatapianiem rurek oraz bagietek szklanych. W celu odcięcia kawałka rurki wymaganej długości nacina się pilnikiem lub nożem do cięcia szkła powierzchnię rurki i ujmując rurkę z obu stron w pobliżu nacięcia naciska się ją lekko jednocześnie rozciągając. Rurek i bagietek szklanych nie należy nigdy przełamywać bez uprzedniego nacięcia. Prawidłowe przecięcie jest prostopadłe do osi rurki. W ten sposób można tylko przecinać rurki o małej średnicy (1—20 mm). Rurki szersze pękają nierówno, chcąc więc odciąć kawałek takiej rurki, nacina się ją nożem w poprzek na długości $^1/_3$ obwodu. Do nacięcia przykłada się bagietkę lub drut nagrzane do czerwonego żaru. Rurka pęka wówczas wzdłuż nacięcia, dając równą powierzchnię przekroju. Obcięte ostre końce rurek lub bagietek szklanych należy zawsze obtopić; w ten sposób unika się uszkodzenia wewnętrznej powierzchni otworu korka oraz częstych skaleczeń rąk. Koniec rurki lub bagietki obtapia się najpierw w słabym, później w ostrym płomieniu palnika. Rurkę w czasie ogrzewania należy obracać. Obtopiony koniec rurki studzi się w coraz słabszym (kopcącym) płomieniu palnika.



Rys. 68.

Do gięcia rurek i bagietek szklanych należy używać palnika motylkowego (rys. 68a). Rurkę ogrzewa się na długości 5—8 cm stale obracając ją w płomieniu. Gdy szkło stanie się plastyczne, rurkę wyjmuje się z płomienia i bardzo łagodnie zgina pod odpowiednim kątem, a następnie stopniowo studzi w płomieniu.

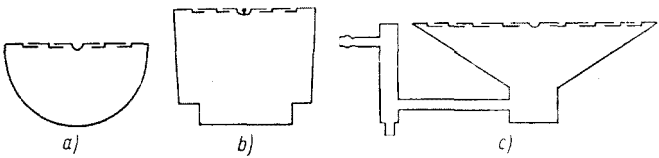
Na rys. 68b przedstawiono dobrze wygiętą rurkę szklaną, a na rys. 68c — źle wygiętą. Do szybkiej obróbki laboratoryjnej nadają się tylko rurki grubościenne, wykonane z miękkiego szkła. Szkło twarde jenajskie, pyreksowe lub kwarcowe mięknie w znacznie wyższej temperaturze, więc jego obróbka wymaga użycia palnika dmuchawkowego zasilanego sprężonym powietrzem lub tlenem.

OGRZEWANIE

W pracy chemicznej stosuje się rozmaite sposoby ogrzewania.

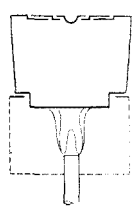
Bezpośrednie ogrzewanie naczyń szklanych płomieniem jest niekorzystne ze względu na małą odporność szkła na nagłe zmiany temperatury, nieregularny dopływ ciepła i miejscowe przegrzania mogące spowodować częściowy rozkład związków organicznych. Dodatkowe niebezpieczeństwo stanowi palność i nieraz wybuchowość wielu związków organicznych. Niedogodności te można zmniejszyć stosując łaźnie grzejne.

Do ogrzewania w temperaturze nie przekraczającej 100° stosuje się



Rys. 69.

łaźnie wodne. Najdogodniejsze w użyciu są łaźnie mosiężne lub miedziane przykryte z góry krążkami-fajerkami (rys. 69a, b, c). Stosowanie takich łaźni pozwala na dopasowanie średnicy otworu łaźni do wymiarów naczynia. Stałą regulację temperatury zapewnia łaźnia wodna z przelewem (rys. 69c), nadająca się szczególnie do długotrwałego ogrzewania ze względu na automatyczny dopływ wody.



Rys. 70.

W dużych laboratoriach bywają stosowane łaźnie zasilane parą wprost z sieci parowej, a skraplająca się woda odprowadzana jest za pomocą specjalnego przewodu. Ten sposób ogrzewania jest szczególnie ważny podczas destylacji cieczy łatwo lotnych, tworzących z powietrzem mieszaniny wybuchowe , np. eteru, eteru naftowego, benzenu. W braku takiego urządzenia do ogrzewania łatwo palnych substancji można stosować z powodzeniem zwykłą łaźnię osłoniętą szczelnie u dołu siatką ochronną (rys. 70). Siatka zapobiega zetknięciu się par substancji bezpo-

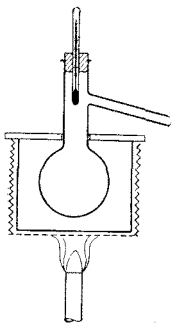
średnio z płomieniem. Równie bezpieczna w użyciu jest elektryczna łaźnia wodna.

Do ogrzewania w temp. od 100 do 240° używa się łaźni olejowych. Jako łaźnia olejowa służy miska żelazna lub garnek do połowy wypełnione olejem. Niebezpieczeństwo zapalenia się par oleju można zmniejszyć przez przykrycie łaźni dwiema połówkami krążka azbestowego.

Maksymalna temperatura osiągana za pomocą takich łaźni zależy od gatunku użytego oleju. Ciemne, techniczne oleje, otrzymywane z suchej destylacji węgla są odporne na działanie temp. do 240°. Przezroczysty olej parafinowy zaczyna się rozkładać w temperaturze powyżej 220°. Oczyszczone oleje jadalne i produkty chlorowania dwufenylu można stosować w granicach temp. 250—275°. Posługując się łaźnią olejową należy zawsze pamiętać o umieszczeniu w niej termometru kontrolnego.

Do ogrzewania substancji w wysokich temperaturach używa się czasem stopionych soli. Mieszanina równych części wagowych azotanu sodowego i azotanu potasowego mięknie w temp. 218° i jest trwała do temperatury 700°.

Do ogrzewania w zakresie temp. 200—400° używa się łaźni metalowych. Ogrzewanie do wyższych temperatur powoduje szybkie utlenianie się powierzchni metalu.



Rys. 71.

Z mieszanin metali używanych do łaźni grzejnych najczęściej stosuje się:

1. stop Wooda — 4 cz. bizmutu, 2 cz. ołowiu, 1 cz. cyny i 1 cz. kadmu; temperatura mięknienia wynosi 71°;

2. stop Rosego — 2 cz. bizmutu, 1 cz. ołowiu 1 cz. cyny; temperatura mięknienia wynosi 94°;

3. mieszanina eutektyczna cyny i ołowiu, przyrządzona z 37 cz. ołowiu i 63 cz. cyny; temperatura mięknienia wynosi 183°.

Naczynie umieszczane w łaźni metalowej należy uprzednio pokryć warstewką węgla uzyskaną przez okopcenie naczynia w świecącym płomieniu palnika. Zapobiega się w ten sposób przylgnięciu metalu do powierzchni szkła. Termometr i naczynie umieszcza się w łaźni po jej stopieniu i wyjmuje przed zastygnięciem.

Łaźnię piaskową stanowi żelazne, grafitowe lub niklowe naczynie zawierające 2—5 cm warstwę piasku. Należy ją stosować w tych przypadkach, gdy potrzebna jest temperatura kilkuset stopni.

Prosta w konstrukcji i dogodna w użyciu do destylacji cieczy niepalnych jest łaźnia powietrzna przedstawiona na rys. 71. Można ją wykonać

z puszki metalowej, którą z wierzchu przykrywa się płytkami azbestowymi z półokrągłymi wycięciami dopasowanymi do szyi kolby.

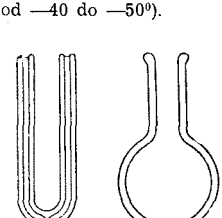
Obecnie wchodzą w użycie lampy żarowe wysyłające promienie podczerwone (tzw. promienniki podczerwieni). Zależnie od budowy i odległości lampy można uzyskać dość szeroki zakres temp. od 40 do 200°.

Bezpieczną i dogodną łaźnię grzejną można wykonać we własnym zakresie z azbestu i drutu chromonikielinowego. Azbest należy rozrobić z wodą na pastę, którą nakłada się na kolbę; po wyschnięciu pasty na warstwę azbestu nawija się drut oporowy i pokrywa się go drugą warstwą azbestu. Mając wprawę czynność tę można wykonać w kilkanaście minut. Mokry płaszcz azbestowy razem z kolbą suszy się w suszarce, po czym wystające końce drutu chromonikielinowego łączy z autotransformatorem wycechowanym uprzednio w °C. Niektóre wytwórnie wykonują gotowe płaszcze z tkaniny azbestowej z wplecionym wewnątrz uzwojeniem grzejnym.

CHŁODZENIE

Najprostszym środkiem chłodzącym jest woda. Temperatura wody wodociągowej waha się zależnie od pory roku od 4 do 15°. Temperaturę 0° uzyskuje się za pomocą lodu. Temperaturę poniżej 0° osiąga się stosując mieszaniny oziębiające. Mieszanina 1 cz. soli kuchennej z 3 cz. drobno zmielonego lodu daje temp. od —5 do —18°. Niższą temperaturę można uzyskać stosując mieszaninę 5 cz. uwodnionego chlorku wapniowego i 4 cz. bardzo drobno potłuczonego lodu (temp. od —40 do —50°).

Temperaturę poniżej —60° można osiągnąć oziębiając układ stałym dwutlenkiem węgla. Stały dwutlenek węgla pod nazwą suchego lodu znajduje się w handlu w postaci prasowanych cegiełek. Dysponując butlą świeżo napełnioną dwutlenkiem węgla można samemu przyrządzić stały dwutlenek węgla przez gwałtowne rozprężenie gazu. W tym celu na zawór butli nakłada się szczelny woreczek brezentowy, okrywa go ścierką, butlę umieszcza pochyło zaworem w dół i szybko otwiera zawór. Stały dwutlenek węgla zbiera się w woreczku.



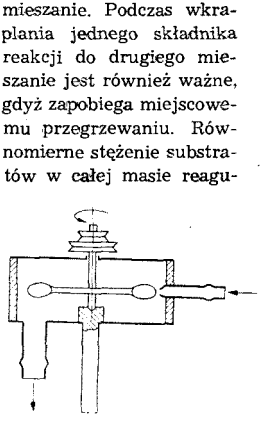
Rys. 72.

Mieszaniny stałego dwutlenku węgla z rozpuszczalnikami organicznymi mają jeszcze niższe temperatury: z alkoholem etylowym do —72°, z eterem do —77°, z mieszaniną chloroformu i acetonu do —77°.

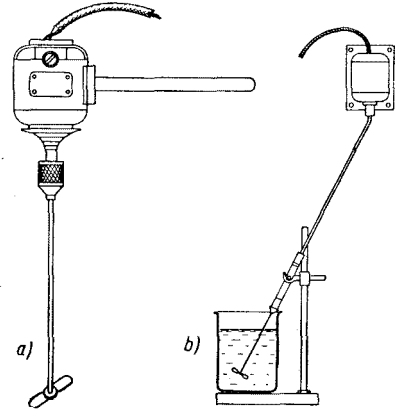
Najniższe temperatury (do —180°) daje łaźnia z ciekłym powietrzem. Ciekłe powietrze, stały dwutlenek węgla albo jego roztwory należy przechowywać w naczyniach Dewara (rys. 72 a, b).

MIESZANIE

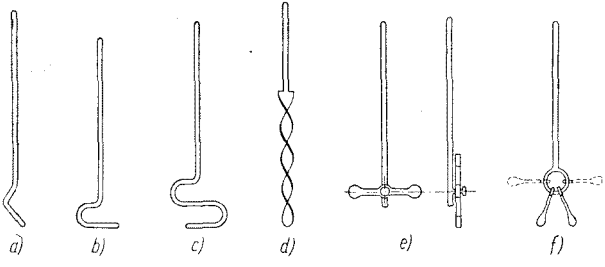
Czynnikiem nie tylko przyśpieszającym, lecz nieraz umożliwiającym reakcję, jeżeli przebiega ona pomiędzy dwiema lub więcej fazami, jest mieszanie. Podczas wkraplania jednego składnika reakcji do drugiego mieszanie jest również ważne, gdyż zapobiega miejscowemu przegrzewaniu. Równomierne stężenie substratów w całej masie reagującej decyduje niejednokrotnie o kierunku reakcji. Mieszanie ręczne za pomocą bagietki lub łopatki można stosować tylko wtedy, gdy reakcja



Rys. 73.



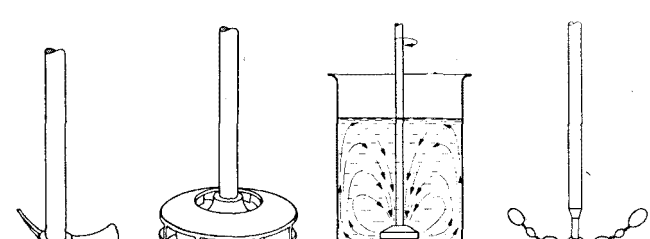
Rys. 74



Rys. 75.

przebiega dość szybko i w otwartym naczyniu. Znacznie częściej stosuje się mieszanie mechaniczne. Najprostszym urządzeniem tego rodzaju są turbinki wodne Raabego (rys. 73). Dogodniejsze w użyciu są motorki elektryczne różnych typów (rys. 74a, b).

Skuteczność mieszania zależy w znacznej mierze od kształtu mieszadła. Rys. 75a, b, c, d, e, f przedstawia najczęściej używane typy mieszadeł szklanych, wykonanych z mocnej bagietki. Do mieszania większych ilości cieczy używa się mieszadeł metalowych (rys. 76). Rys. 76a *przedstawia metalowe mieszadło skrzydełkowe, rys. 76b, c* — mieszadło odśrodkowe umożliwiające energiczne mieszanie cieczy w całej masie. Do mieszania ciężkich osadów lub cieczy o dużej gęstości i lepkości używa się mieszadła Hershberga (rys. 76d), którego trzon wykonany jest ze szkła, a skrzydełka z drutu niklowego, chromonikielinowego lub tantalowego o ⌀ 1—2 mm.



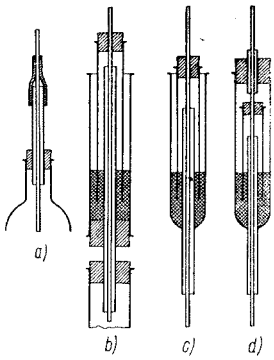
Rys. 76.

Zwykłe mieszadło montuje się w następujący sposób: trzon mieszadła umieszcza się w nieco szerszej rurce spełniającej rolę łożyska. Na tej rurce osadza się korek i umocowuje się go w łapie przymocowanej do statywu. Na górny koniec mieszadła nakłada się kółko drewniane z rowkiem i za pomocą sznurka albo pasa skórzanego łączy się je z kółkiem turbinki lub motorka. Motorki elektryczne mają często uchwyty, w których można umocować mieszadło. Lepsze jednak jest elastyczne połączenie mieszadła za pomocą rurki gumowej z kawałkiem *bagietki umocowanej w uchwycie motorka.*

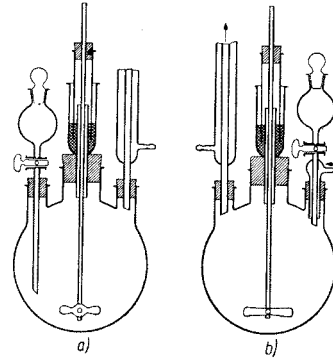
Często konieczne jest odizolowanie substancji reagujących od wpływów atmosferycznych i wilgoci. W tych przypadkach stosuje się mieszadła z uszczelnieniem. Zwykłe uszczelnienie mieszadła polega na połączeniu trzonu mieszadła z łożyskiem za pomocą kawałka węża gumowego (rys. 77a). W celu zmniejszenia tarcia gumę należy wewnątrz zwilżyć gliceryną lub posmarować wazeliną. Bardzo dogodne w użyciu są mieszadła szlifowe, w których szlif trzonu mieszadła obraca się w szczelnym szlifie łożyska. Zupełną szczelność zapewniają mieszadła

z uszczelnieniem rtęciowym, których kilka typów przedstawiono na rys. 77b, c, d.

Aparatury z mieszadłem uszczelnionym rtęcią przedstawione na

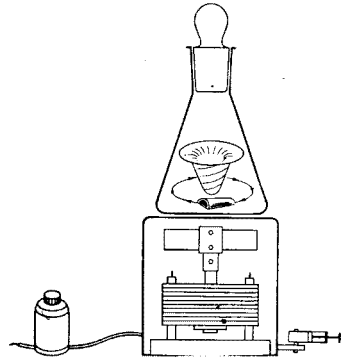


Rys. 77.



Rys. 78.

rys. 78a, b służą do prowadzenia reakcji w wyższej temperaturze z równoczesnym wkraplaniem i mieszaniem cieczy. Aparatura do prowadzenia reakcji w atmosferze obojętnego gazu z równoczesnym mieszaniem i wkraplaniem pokazana jest na rys. 78b. Specjalnym typem mieszadeł są mieszadła magnetyczne (rys. 79), których zasada działania polega na tym, że w naczyniu z cieczą umieszcza się mały magnes zatopiony w szkle pyreksowym. Magnes ten obraca się wraz z polem magnetycznym silnego wirującego magnesu i spełnia rolę mieszadła.

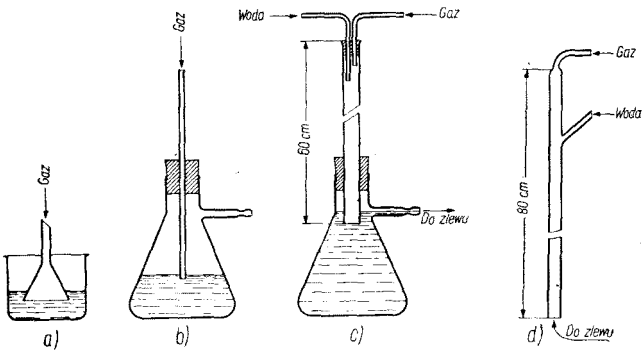


Rys. 79.

Trzęsawki mechaniczne zapewniają dokładne i ciągłe mieszanie płynów. Stosowanie ich jest naturalnie ograniczone, gdyż nadają się one tylko do reakcji zachodzących w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną umieszcza się w grubościennej szczelnie zamkniętej butelce w odpowiednim uchwycie.

ABSORBOWANIE SZKODLIWYCH GAZÓW

Wydzielające się w czasie reakcji gazy szkodliwe dla zdrowia absorbuje się łącząc wylot aparatury z rurką odpływową lejka umieszczonego tuż nad powierzchnią cieczy znajdującej się w zlewce (rys. 80a, b, c, d). Dogodniejszym i zapewniającym szczelność urządzeniem jest zwykła



Rys. 80.

kolba ssawkowa, wypełniona cieczą absorbującą, zamknięta korkiem z rurką doprowadzającą gaz (rys. 80b). W razie wydzielania się dużych ilości gazów stosuje się aparaty o ciągłym przepływie wody (rys. 80c, d).

Jako ciecze absorbujące stosuje się najczęściej wodę, rozcieńczone lub stężone roztwory wodorotlenku sodowego lub kwasów zależnie od rozpuszczalności i charakteru chemicznego pochłanianego gazu.

Płuczki

Gazy otrzymywane w laboratorium lub pobierane z butli zawierają zawsze pewne zanieczyszczenia. W celu oczyszczenia i osuszenia ich stosuje się płuczki napełnione odpowiednią cieczą lub kolumny z wypełnieniem stałym.

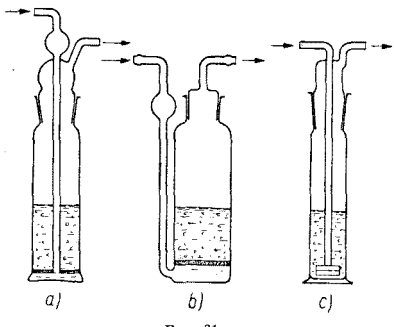
Najczęściej używane typy płuczek przedstawione są na rys. 81a, b, c. Rurkę wlotową płuczki zanurzoną w cieczy absorbującej łączy się ze źródłem gazu. Rurkę wylotową płuczki łączy się z aparaturą, do której doprowadza się gaz. W braku płuczek gotowych można zastąpić je dowolnym naczyniem (słoikiem, butelką, kolbą stożkową, kolbą z dnem płaskim itp.), zatykając je szczelnym korkiem z dwoma otworami, przez które przeprowadza się dwie rurki: doprowadzającą (dochodzącą prawie do dna naczynia) i odprowadzającą gaz, uciętą tuż pod korkiem.

Najdokładniejsze wymycie gazu zapewniają płuczki z porowatą przegrodą szklaną (rys. 81a, b). Płytka porowata ma gęstość 0 lub 1 i przy małym nadciśnieniu daje doskonałe rozproszenie gazu w cieczy, zwiększając powierzchnię zetknięcia się dwóch faz. Dobór absorbenta zależy od charakteru chemicznego gazu i od rodzaju zanieczyszczeń. W tablicy 3 wyliczone są absorbenty i środki suszące dla gazów najczęściej używanych w laboratorium.

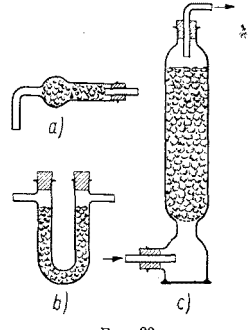
Tablica 3

Absorbenty zanieczyszczeń gazu i środki suszące gaz

Gaz	Absorbent zanieczyszczeń	Środek suszący	Gaz	Absorbent zanieczyszczeń	Środek suszący
O_2		H_2SO_4 stęż. lub P_2O_5	Cl_2	nasycony roztwór $KMnO_4$	H_2SO_4 stęż. lub $CaCl_2$
H_2	nasycony roztwór $KMnO_4$ lub KOH	H_2SO_4 stęż.	HCl		H_2SO_4 stęż.
N_2	alkaliczny roztwór pirogalolu lub chlorku miedziawego	H_2SO_4 stęż.	H_2S	woda	
CO_2	woda	H_2SO_4 stęż.	NH_3		wapno sodowane lub CaO
CO	33-procentowy roztwór NaOH	H_2SO_4 stęż. lub $CaCl_2$	SO_2	woda	H_2SO_4 stęż.



Rys. 81.



Rys. 82.

Kolumna i rurki absorpcyjne przedstawione są na rys. 82a, b, c. Do oczyszczania większych objętości gazów używa się U-rurek (rys. 82b) z wypełnieniem stałym. Model najczęściej spotykanej kolumny przed-

stawiony jest na rys. 82c; służy ona do oczyszczania dużych ilości gazu. Wieże tego typu wypełnione chlorkiem wapniowym lub wodorotlenkiem potasowym stosuje się podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem unikając w ten sposób używania płuczek wypełnionych cieczą.

POMIAR TEMPERATURY

Do pomiaru temperatury w zakresie od —35 do 350° służą termometry rtęciowe. Temperatury do 600° można mierzyć za pomocą termometrów rtęciowych wypełnionych azotem. Do mierzenia temperatur w zakresie od —35 do —60° służą termometry wypełnione zabarwionym alkoholem, w zakresie temperatur do —180° — termometry napełnione pentanem. Temperatury wyższe mierzy się najczęściej termoelementami w połączeniu z czułym galwanometrem.

Termometry używane w laboratorium cechowane są z całym słupkiem rtęci zanurzonym w parach lub cieczach i tylko w takich warunkach odczyt temperatury jest prawidłowy.

W praktyce jednak termometry umieszcza się w aparaturze w taki sposób, że nie cały słupek rtęci zanurzony jest w ośrodku, którego temperaturę chcemy zmierzyć. Z tego powodu konieczne jest skorygowanie odczytu termometru przez wprowadzenie poprawki na wystający słupek rtęci; odnosi się to zwłaszcza do temperatur wyższych. Ścisłe określenie temperatury teoretycznie wymaga uwzględnienia kilkunastu poprawek termometrycznych związanych z ciężarem słupka rtęci, rozszerzalnością szkła itp. W praktyce jednak organik ogranicza się do wprowadzenia poprawki najważniejszej, tj. poprawki na wystający słupek rtęci.

W zakresie temperatur do 100° poprawka nie przekracza 1°. Dla wyższych temperatur jest ona już znaczna, bo może wynosić od 3 do 5° dla temp. 200°, od 6 do 10° dla temperatur 250—350°. Odczytana temperatura jest oczywiście zawsze niższa od rzeczywistej. Wielkość tej poprawki oblicza się z następującego wzoru:

$$\text{poprawka na wysokość słupka (w °)} = a \cdot l(T_1 - T_2)$$

gdzie: a — współczynnik rozszerzalności rtęci w szkle, l — długość części słupka rtęci, wysuniętego poza przestrzeń ogrzewaną (w °), T_1 — temperatura odczytana, T_2 — temperatura otoczenia na wysokości środka wystającego słupka rtęci.

Wartość a można znaleźć w odpowiednich tablicach; zależy ona od gatunku szkła i temperatury. Dla szkła zwykłego w zakresie temp. 0—300° a zmienia się od 0,000158 do 0,000164, dla szkła pyreksowego w temp. 100—450° a zmienia się od 0,000164 do 0,000188. Ze względu na trudność oznaczenia wartości T_2 obliczenie poprawki nie jest zbyt dokładne, lecz zupełnie wystarcza do celów praktycznych.

Błędy termometru rtęciowego mogą być również spowodowane niedokładnym jego wykonaniem (różny przekrój kapilary, niedokładność skali itp.). Różnice między wskazaniami poszczególnych termometrów przybierają nieraz wartość nawet kilku stopni. W zasadzie więc każdy termometr przed użyciem powinien być sprawdzony przez oznaczanie temperatur wrzenia albo topnienia szeregu chemicznie czystych substancji tak dobranych, aby obejmowały dość szeroki zakres temperatur. W tablicy 4 podane są substancje, których można użyć do sprawdzenia termometru. Punkt zerowy sprawdza się przez zanurzenie termometru w wodzie destylowanej, zmieszanej z lodem otrzymanym z destylowanej wody. Termometr zanurza się tak, aby kreska zerowa termometru była widoczna, i miesza się nim ciecz dotąd, aż ustali się temperatura (ok. 3 min.). Mając do dyspozycji termometr sprawdzony przez porównanie z nim można łatwo sprawdzać termometry inne.

Tablica 4

Substancje używane do sprawdzania termometrów

Rodzaj substancji	*Tw.* w°C	Rodzaj substancji	*Tt.* w°C	Rodzaj substancji	*Tt.* w°C
Siarczek węgla	46,3	Woda — lód	0,0	β-Naftol	123
Aceton	56,1	α-Naftyloamina	50	Benzydyna	127
Benzen	80,2	Benzylidenoanilina	52	Mocznik	132
Woda	100,0	Dwufenyloamina	53,5	Fenylomocznik	148
Toluen	110,8	p-Nitrobenzoesan efylu	56	Dwufenylotiomocznik-sym.	154
Dwubromoetylen	131,7	Benzoesan fenylu	69	Kwas salicylowy	159
Chlorobenzen	132,0	Kwas fenylooctowy	76	Hydrochinon	170
Bromobenzen	156,2	8-Hydroksychinolina	76	p-Tolilomocznik	181
Anilina	184,4	Wanilina	82	Kwas bursztynowy	185
Nitrobenzen	210,9	m-Dwunitrobenzen	89,5	Kwas 3,5-dwunitrobenzoesowy	205
Naftalen	217,9	Dwubenzoil	95	Kwas p-chlorobenzoesowy	239
Chinolina	237,5	α-Naftol	96	Kwas p-nitrobenzoesowy	242
Dwufenyl	255,5	Pirokatechina	104	Dwu-α-naftylomocznik sym.	298
Benzofenon	305,9	Rezorcyna	112	Fluoresceina	330
		Kwas benzoesowy	122		

SĄCZENIE

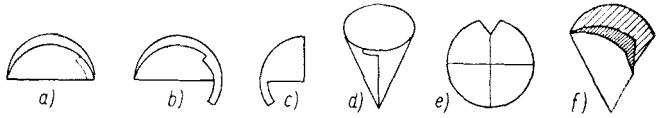
W laboratorium stosuje się szereg metod do oddzielania fazy stałej od fazy ciekłej. W najprostszym przypadku ciężki osad można oddzielić od fazy ciekłej przez dekantację. Jeżeli osad ma własności koloidalne lub gdy zachodzi potrzeba oddzielenia bardzo małej ilości osadu — stosuje

się odwirowywanie. Największe jednak znaczenie w preparatyce organicznej ma sączenie.

Sączenie pod ciśnieniem zwykłym

Do zwykłego lejka szklanego wkłada się sączek z bibuły filtracyjnej. W celu osiągnięcia największej szybkości sączenia należy zapobiec przedostawaniu się pęcherzyków powietrza spod sączka do rurki odpływowej. Zakładając złożony sączek tak, aby ściśle przylegał do lejka, otrzymuje się zawsze kapilarną szczelinę w miejscu, w którym pojedyncza warstwa bibuły styka się z warstwą potrójną. Szczelinę tę można zamknąć w dwojaki sposób.

1. Okrągły sączek składa się na pół (rys. 83a), skierowaną do przodu połówkę nacina się wzdłuż linii kreskowanej otrzymując języczek o wymiarach około 6 na 15 mm (rys. 83b); języczek ten odgina się na zewnątrz (rys. 83b). Następnie sączek składa się poczwórnie (rys. 83c) zakrywając języczkiem kapilarną szczelinę (rys. 83d).



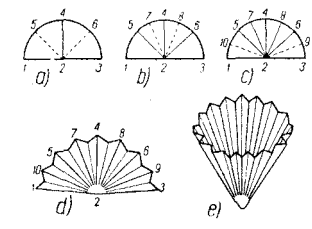
Rys. 83.

2. Drugi sposób polega na złożeniu sączka na pół i ścięciu jednego z rogów (rys. 83e.) Następnie złożony sączek zakłada się w ten sposób, aby ścięcie znalazło się przy ściance lejka (rys. 83f).

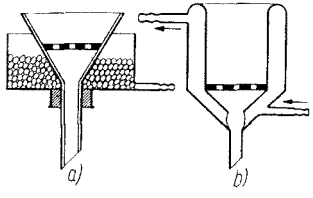
Wielkość sączka powinna być tak dobrana, ażeby między krawędzią lejka a sączkiem pozostawała wolna przestrzeń ok. 0,5—1 cm. Sączek nigdy nie powinien wystawać poza brzeg lejka. Po założeniu sączek zwilża się cieczą przeznaczoną do sączenia, a w przypadku sączenia roztworów — czystym rozpuszczalnikiem. W czasie sączenia, cieczy nie należy nalewać za dużo — poziom jej w lejku nie powinien sięgać poza krawędź bibuły.

Zastosowanie sączków karbowanych (fałdowanych) znacznie przyspiesza sączenie. Można je wykonać z bibuły filtracyjnej w prosty sposób (rys. 84). Sączek okrągły składa się na pół i na czworo. Krawędź 2,1 nakłada się na linie 2,4, w ten sam sposób 2,3 — na 2,4 (rys. 84a). Powstają nowe zagięcia: 2,5 i 2,6. Z kolei nakłada się krawędzie 2,3 na linie 2,5 oraz 2,1 — na 2,6. Zagina się je i otrzymuje nowe zgięcia 2,7 i 2,8 (rys. 84b). W ten sam sposób powstają dalsze zagięcia 2, 10 i 2, 9 (rys. 84c). Składa się następnie linie zagięć w odpowiednie fałdy (rys. 84d) i po rozłożeniu sączka otrzymuje się równo karbowany sączek (rys. 84e).

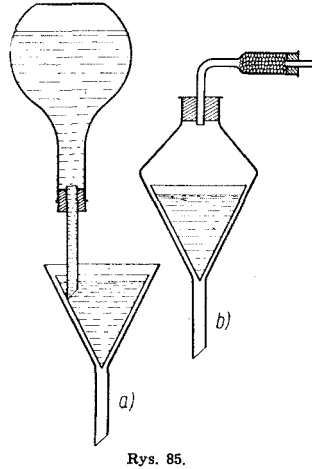
Rys. 85a przedstawia prosty sposób sączenia ciągłego z automatycznym dopływem cieczy do lejka. W przypadku gdy w czasie sączenia należy ciecz izolować od dostępu wilgoci, stosuje się specjalne lejki (rys. 85b), które można zamknąć rurką z chlorkiem wapniowym.



Rys. 84.



Rys. 86.



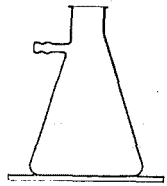
Rys. 85.

Do sączenia w niskich temperaturach stosuje się specjalne lejki przedstawione na rys. 86; na rys. 86a przedstawiono lejek z wmontowaną łaźnią oziębiającą, na rys. 86b — z ciągłym przepływem cieczy chłodzącej (woda, solanka).

Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem

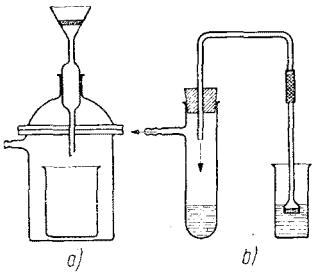
Do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem można używać zwykłych lejków, do których wkłada się okrągłą dziurkowaną płytkę porcelanową zwaną płytką Witta (rys. 61c, 63a). Najpospolitsze są jednak lejki sitowe z dnem płaskim, porcelanowe albo szklane (tzw. lejki Büchnera — rys. 61a, b). Przyrząd do sączenia składa się z lejka i kolby ssawkowej, połączonej z pompą wodną, olejową lub z przewodem centralnej próżni. Lejek łączy się z kolbą za pomocą korka, krótkiej i szczelnej rurki gumowej lub płytki gumowej z otworem na lejek. Używanie korków zwykłych nie jest wskazane ze względu na ich porowatość. Do połączenia kolby ssawkowej z pompą używa się grubościennej rurki gumowej. Pomiędzy kolbę ssawkową a pompę wodną włącza się płuczkę bezpieczeństwa (zwykła

płuczka, kolba ssawkowa, flaszka Wulffa), zapobiegającą przerzuceniu wody do przesączu. Przed przystąpieniem do sączenia na dnie lejka umieszcza się krążek bibuły o średnicy nieco mniejszej niż średnica dna lejka i po zwilżeniu sączka cieczą przeznaczoną do sączenia włącza się pompę w celu przyssania sączka do dna lejka. Sączek powinien pokrywać wszystkie otworki sita. Najpraktyczniejsze w użyciu są lejki z porowatym szklanym dnem (rys. 63b). Niezastąpione są one w przypadku sączenia cieczy rozpuszczających bibułę.


Rys. 87.

Do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem bardzo dogodną w użyciu jest zmodyfikowana kolba ssawkowa (rys. 87). Zwykłą kolbę ssawkową poj. od 0,5 do 1 l obcina się od dołu, szlifuje dolną krawędź i używa łącznie ze szlifowaną płytką szklaną. Dobrze wykonany szlif nawet bez smarowania zapewnia dostateczną szczelność. Ucięta kolba ssawkowa umożliwia bezpośrednie zbieranie przesączu do dowolnego naczynia, które ustawia się na płycie i przykrywa uciętą kolbą. Unika się w ten sposób strat substancji wskutek przelewania cieczy z naczynia do naczynia.

Obciętej kolby ssawkowej w odróżnieniu od zwykłej nie trzeba myć i suszyć po każdorazowym użyciu. Oddaje ona szczególnie duże usługi podczas pracy z małymi ilościami substancji.



Rys. 88.

Na tej samej zasadzie oparty jest przyrząd przedstawiony na rys. 88a. Kolbę ssawkową zastępuje tu cylindryczne naczynie z doszlifowaną pokrywą, w środku której znajduje się otwór na lejek.

Jeżeli sączy się dużą ilość cieczy, a potrzebny jest tylko przesącz, stosuje się specjalne sączki składające się z rurki szklanej zakończonej płytką sączącą (rys. 88b). Rurkę z płytką zanurza się w cieczy, łączy z kolbą lub probówką ssawkową, a tę z kolei — z pompą próżniową. Przesącz poprzez płytkę jest wsysany do rurki i spływa do kolby.

OCZYSZCZANIE SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Celem syntezy chemicznej jest otrzymanie czystego związku. Ponieważ prawie wszystkie reakcje organiczne nie przebiegają wyłącznie w jednym kierunku, więc produkt reakcji jest zawsze zanieczyszczony resz-

tkami substratów oraz ubocznymi produktami reakcji. Sposób oczyszczania otrzymanej substancji zależny jest od jej własności fizycznych i chemicznych. Ciecze oczyszcza się za pomocą destylacji, ciała stałe — za pomocą krystalizacji albo sublimacji. Substancje o dużej prężności pary destyluje się wprost, trudniej lotne a słabo w wodzie rozpuszczalne oczyszcza się przez destylację z parą wodną, a także przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Do wstępnego rozdzielania substancji służy zwykle ekstrakcja.

Krystalizacja

Oczyszczanie przez krystalizację opiera się na wykorzystaniu różnicy rozpuszczalności substancji i jej zanieczyszczeń. Kolejne czynności podczas krystalizacji są następujące:

a. przygotowanie ogrzanego do wrzenia nasyconego roztworu substancji w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku,

b. przesączenie gorącego roztworu w celu oddzielenia od zanieczyszczeń mechanicznych i związków nierozpuszczalnych (często — dodanego węgla aktywnego),

c. oziębienie roztworu, co powoduje wykrystalizowanie substancji,

d. oddzielenie kryształów od ługu pokrystalicznego,

e. przemycie kryształów i ich wysuszenie.

Krystalizację powtarza się, aż do osiągnięcia stałej temperatury topnienia oczyszczonego związku (jednakowej po dwóch kolejnych krystalizacjach).

Dobór rozpuszczalnika zależy od własności chemicznych oczyszczanej substancji. Można się przy tym często kierować zasadą, że związki tej samej klasy rozpuszczają się wzajemnie — i tak np.: doskonałym rozpuszczalnikiem dla wyższych estrów stałych są estry niższe, dla alkoholi — alkohole niższe itp.

W szeregu homologicznym niższe człony rozpuszczają się lepiej niż wyższe. Substancje o budowie jonowej dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach o dużej stałej dielektrycznej, jak woda, alkohol.

Związki o budowie polarnej wykazują z reguły dużą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach typu polarnego jak woda, alkohole, ketony, estry, kwasy itp., natomiast dużo mniejszą w rozpuszczalnikach o budowie niepolarnej, jak benzen, czterochlorek węgla itp. Reguła ta daje się doskonale odwrócić.

Rozpuszczalnik nadający się do krystalizacji musi odpowiadać następującym wymaganiom:

a. nie może reagować ze związkiem użytym do krystalizacji,

b. powinien wykazywać dużą różnicę rozpuszczalności na zimno i na gorąco,

c. powinien lepiej rozpuszczać substancję zasadniczą niż jej zanieczyszczenia,

d. powinien sprzyjać tworzeniu się wyraźnie ukształtowanych kryształów,

e. powinien być łatwy do usunięcia z powierzchni kryształów przez odparowanie lub odmycie.

Rozpuszczalniki bardzo łatwo lotne, jak np. eter lub siarczek węgla, nie są dogodne w użyciu, ponieważ zbyt łatwo ulatniają się z powierzchni roztworu lub z kryształów pozostawiając zanieczyszczenia trudne do odmycia. Stosując rozpuszczalniki łatwo palne, a szczególnie tworzące mieszaniny wybuchowe z powietrzem, rozpuszczanie na gorąco należy wykonywać bardzo ostrożnie.

Szczególnie niebezpiecznym rozpuszczalnikiem jest siarczek węgla (tabl. 5), którego temperatura samorzutnego zapłonu (bez obecności płomienia) nie przekracza 100°, a więc wybuch może nastąpić już przy zetknięciu się jego pary z powierzchnią wrzącej wody. Z tego też powodu użycie go w laboratoriach jest ograniczone.

Tablica 5

Właściwości fizyczne niektórych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Gęstość w temp. 20°C	*Tw.* w °C	Rozpuszczalność w 100 ml H_2O w g	Temperatura zapłonu pod ciśn. 1 Atm w °C	Granice mieszanin par z powietrzem, w którym może nastąpić zapłon (w % obj.)	
					dolna	górna
Aceton	0,792	56,3	∞	— 10	2	13
Benzen	0,879	80,3	—	— 8	1,4	9,5
Chloroform	1,476	61	0,82		słabo palny	
Czterochlorek węgla	1,601	76,5	0,83		niepalny	
Siarczek węgla	1,266	46,5	0,2	— 20	1	50
Etanol	0,789	78,3	∞	+ 8	3,5	20
Eter etylowy	0,714	35	7,5	— 40	1,7	48
Eter naftowy	0,70—0,74	20—80	—	— 10	1,4	8,0
Ligroina (benzyna ciężka)	0,77—0,79	130—200	—	+ 15	1,3	7,0
Metanol	0,790	64,7	∞	+ 6,5	7,0	37
Pirydyna	0,977	115,5	∞		2,5	—
Toluen	0,867	111	—	+ 7	1,3	7

Jakość i ilość rozpuszczalnika można dobierać kierując się rozpuszczalnością związku podaną w odpowiednich tablicach, Kalendarzu Chemicznym lub w literaturze fachowej. W braku danych określa się ją doświadczalnie. Małą ilość dobrze sproszkowanej substancji (ok. 0,1 g) wsypuje się do probówki, po czym wprowadza się 1 ml rozpuszczalnika. Najczęściej bada się rozpuszczalność substancji zachowując następującą kolejność rozpuszczalników: woda, metanol lub etanol, kwas octowy lub octan etylu, chloroform lub czterochlorek węgla, benzen i wreszcie eter naftowy lub ligroina. Jeżeli substancja w wymienionych rozpuszczalnikach nie rozpuszcza się, wypróbowuje się następnie jej rozpuszczalność w dioksanie, pirydynie, nitrobenzenie, acetonie i eterze. Po znalezieniu rozpuszczalnika, w którym substancja rozpuszcza się, ogrzewa się probówkę do wrzenia mieszaniny. O ile substancja nie rozpuści się całkowicie, dodaje się niewielką ilość (0,5 ml) rozpuszczalnika, ogrzewa do wrzenia i w razie potrzeby czynności te powtarza. Po rozpuszczeniu substancji roztwór oziębia się, aby spowodować krystalizację. W przypadku zanieczyszczeń słabo rozpuszczających się w użytym rozpuszczalniku należy po dodaniu 1 ml cieczy odsączyć roztwór na gorąco i badać dalej rozpuszczalność osadu wygotowując go z nowymi porcjami czystego rozpuszczalnika.

Jeżeli badana substancja bardzo dobrze rozpuszcza się w pewnych rozpuszczalnikach i nie krystalizuje nawet po wymrożeniu, a w innych bardzo trudno, należy przeprowadzić próbę krystalizacji z mieszaniny rozpuszczalników. W tym celu do gorącego roztworu badanej substancji w dobrym rozpuszczalniku dodaje się kroplami rozpuszczalnik źle rozpuszczający dany związek aż do otrzymania trwałego zmętnienia. Po ogrzaniu aż do uzyskania przezroczystego roztworu odstawia się go do krystalizacji. Mieszać ze sobą można tylko te rozpuszczalniki, które wzajemnie rozpuszczają się. Na podstawie określonej w ten sposób rozpuszczalności próbki przeprowadza się później krystalizację substancji.

Wykonanie krystalizacji

Rozpuszczanie. Odważoną ilość surowego produktu umieszcza się w kolbie kulistej lub stożkowej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Do naczynia wrzuca się kawałeczek porowatej porcelany lub wkłada długą kapilarę sięgającą zatopionym końcem aż do środka szyi kolby i po wlaniu części rozpuszczalnika roztwór ogrzewa się do wrzenia. Jeżeli substancja nie rozpuści się całkowicie, dolewa się przez chłodnicę następne porcje rozpuszczalnika. Wrzący roztwór powinien być klarowny, jeżeli jednak części nierozpuszczalnej nie ubywa, należy go przesączyć.

Wstępne adsorbowanie zanieczyszczeń. Często zdarza się, że surowy stały produkt reakcji zawiera barwne zanieczyszczenia lub smoliste pro-

dukty polimeryzacji albo produkty termicznego rozkładu. Związek zanieczyszczony krystalizuje trudno i otrzymane kryształy zawierają często zaadsorbowane barwne domieszki. W takich przypadkach roztwór substancji gotuje się z substancjami adsorbującymi zanieczyszczenia.

Do tego celu najczęściej używa się kostnego lub drzewnego węgla aktywnego. Zdolność adsorpcyjna węgla aktywnego zależy od wielu czynników. Zależy ona w znacznym stopniu od użytego rozpuszczalnika; najłatwiej odbarwiają się roztwory wodne.

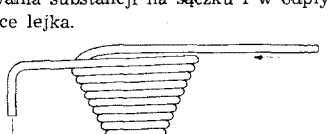
Zdolność adsorpcyjna węgla maleje w następującej kolejności rozpuszczalników: woda, alkohol etylowy, alkohol metylowy, kwas octowy, aceton, chloroform.

Ilość dodawanego węgla nie powinna być zbyt wielka, aby jego nadmiar nie adsorbował właściwego produktu. Węgla aktywnego dodaje się zwykle w ilości 1—2% w stosunku do masy surowego produktu. Po rozpuszczeniu substancji wsypuje się węgiel i gotuje mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 do 10 min.

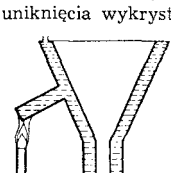
Gorący roztwór sączy się jedną z podanych poniżej metod i przezroczysty przesącz odstawia się do krystalizacji.

Oprócz węgla do adsorpcji zanieczyszczeń stosuje się czasem żele krzemionkowe, ziemię okrzemkową, tlenek glinu, kredę, talk itp.

Sączenie gorącego roztworu. Aby oddzielić roztwór od składników nierozpuszczalnych oraz od zanieczyszczeń mechanicznych, należy gorący roztwór możliwie szybko przesączyć w celu uniknięcia wykrystalizowania substancji na sączku i w odpływowej rurce lejka.



Rys. 89.



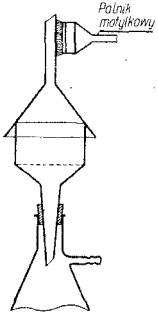
Rys. 90.

Do tego celu używa się zwykłego lub szybkosączącego lejka, umieszczonego w płaszczu ogrzewającym. Jako płaszcz taki może służyć spirala z miedzianej rurki z przepływającą gorącą wodą (rys. 89) albo miedziany, lub mosiężny lejek Plantamoura (rys. 90). Ogrzewacz przed użyciem napełnia się wodą destylowaną i wkłada do niego lejek szklany z karbowanym sączkiem. Następnie ogrzewa się płaszcz niekopcącym płomieniem palnika aż do wrzenia wody, po czym palnik gasi się. Sączek zwilża się czystym rozpuszczalnikiem i przesącza roztwór zwykle do kolby stożkowej.

Wydzielanie się kryształów. W dużym krysztale stosunek powierzchni do objętości jest znacznie mniejszy niż w małym. Zanieczyszczenia zawarte w roztworze adsorbują się zawsze w pewnym stopniu na powierzchni kryształów. Substancja drobnoziarnista, której łączna powierzchnia zdolna do adsorbowania zanieczyszczeń jest większa niż łączna powierzchnia substancji grubokrystalicznej, jest zawsze bardziej zanieczyszczona. W celu zyskania dużych kryształów gorący roztwór należy oziębiać powoli. Szybki spadek temperatury powoduje gwałtowne przesycenie roztworu pociągające za sobą tworzenie się osadu drobnokrystalicznego lub nawet bezpostaciowego.

Niektóre substancje krystalizują trudno nawet po oziębieniu roztworu. Zjawisko to wywołane jest najczęściej bardzo powolnym wzrostem kryształów lub powolnym tworzeniem się tzw. zarodków krystalicznych. W pierwszym przypadku krystalizacja trwa bardzo długo. Jeżeli natomiast w roztworze trudno tworzą się zarodki, krystalizację przyśpiesza się przez pocieranie ścianek naczynia bagietką szklaną lub zaszczepienie przechłodzonego roztworu kilkoma kryształkami czystego związku. Jeżeli nie dysponuje się czystą substancją, można przez szybkie odparowanie kilku kropel roztworu na szkiełku zegarkowym otrzymać próbkę substancji krystalicznej wystarczającej do zaszczepienia.

Odsączanie kryształów. Substancję wykrystalizowaną z roztworu oddziela się od ługu pokrystalicznego przez odsączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Po odsączeniu substancji odłącza się pompę i kryształy pokrywa warstwą czystego rozpuszczalnika. Po wymieszaniu kryształów bagietką włącza się pompkę i odciąga roztwór. Najczęściej wystarcza dwu- lub trzykrotne przemycie kryształów małą ilością cieczy, a jednokrotnie — w przypadku substancji bardzo łatwo rozpuszczalnych.



Rys. 91.

Po odsączeniu i przemyciu kryształów osad ugniata się na lejku łopatką lub szerokim płaskim korkiem szklanym w celu dokładnego usunięcia roztworu i przenosi substancję na krystalizator lub bibułę.

Suszenie kryształów. Najprostszy sposób suszenia substancji niehigroskopijnych i niskotopliwych polega na pozostawieniu ich na wolnym powietrzu. Najlepsze jednak i ogólnie stosowane jest powolne suszenie substancji w eksykatorach zwykłych albo próżniowych, z odpowiednim wypełnieniem dostosowanym do rodzaju rozpuszczalnika i substancji (chlorek wapniowy, stęż. kwas siarkowy, żel krzemionkowy, wodorotlenek sodowy, pięciotlenek fosforu, parafina itp.).

Wyżej topiące się substancje można suszyć od razu na lejku sitowym. W tym celu na lejek sitowy nakłada się zwykły lejek szklany wykonany z trudno topliwego szkła i jego rurkę odpływową ogrzewa się palnikiem motylkowym przesysając poprzez osad strumień gorącego powietrza (rys. 91).

Suszenie w suszarce. Substancje stałe niewrażliwe na działanie powietrza i temperatury można suszyć w suszarkach.

Temperatura panująca w suszarce powinna być znacznie niższa (20—50°) od temperatury topnienia danej substancji.

Krystalizacja substancji niskotopliwych

Z gorącego roztworu substancja o niskiej temperaturze topnienia wydziela się często jako olej, który dopiero po oziębieniu krzepnie absorbując z powrotem pierwotne zanieczyszczenia.

Krystalizacja substancji następuje wtedy, gdy roztwór staje się przesycony w temperaturze niższej od temperatury topnienia danej substancji pod jej roztworem; gdy przesycenie roztworu następuje w temperaturze wyższej, wówczas wydziela się substancja ciekła („olej"). W takim przypadku roztwór należy rozcieńczyć przez dodanie (czystego) rozpuszczalnika, ogrzać aż do rozpuszczenia się „oleju" i znowu studzić. Czynności te należy powtarzać nieraz kilkakrotnie, gdyż temperatury topnienia związków pod ich roztworami w rozmaitych rozpuszczalnikach nie są nigdzie podawane. Dlatego warunki krystalizacji za każdym razem należy dobierać doświadczalnie.

Krystalizację z mieszaniny rozpuszczalników przeprowadza się w sposób opisany powyżej.

Najczęściej stosowane są rozpuszczalniki w następującym zestawieniu. W pierwszym z wymienionych rozpuszczalników substancję rozpuszcza się, drugi służy do wytrącania.

aceton — woda
aceton — benzen
aceton — chloroform
aceton — eter naftowy
alkohol — woda
alkohol — eter
alkohol — chloroform
benzen — alkohol
benzen — pirydyna
benzen — benzyna
benzen — chloroform
chloroform — eter
chloroform — kwas octowy
kwas octowy — woda
pirydyna — woda
dioksan — woda

Krystalizacja frakcyjna

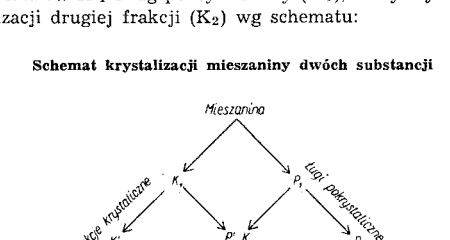
Zasada krystalizacji frakcyjnej polega na rozdzieleniu dwu lub kilku substancji przez wykorzystanie różnicy ich rozpuszczalności. Wydzielając

poszczególne frakcje kryształów bada się ich temperatury topnienia i krystalizację powtarza się aż do otrzymania czystych związków o ostrej i stałej temperaturze topnienia. Frakcyjna krystalizacja znajduje zastosowanie w preparatyce organicznej w tych przypadkach, gdy mieszaniny ciał stałych nie można rozdzielić przez destylację, ekstrakcję lub sublimację. Jednym z częstych jej zastosowań jest rozdzielanie o-, m- i p- pochodnych benzenu. Z reguły stosuje się ją wtedy, gdy składniki mieszaniny nie wykazują różnic we własnościach chemicznych.

Krystalizując mieszaninę substancji postępuje się w sposób podany powyżej i po oddzieleniu pierwszej frakcji kryształów (K_1) przesącz (P_1) zagęszcza się przez oddestylowanie części rozpuszczalnika i odstawia do powtórnej krystalizacji. Po oddzieleniu drugiej frakcji kryształów (K_2) ług pokrystaliczny (P_2) zagęszcza się powtórnie i postępuje się dalej w ten sam sposób, jak długo objętość ługu pokrystalicznego pozwala na jego zagęszczanie.

Pierwszą z otrzymanych frakcji kryształów (K_1) należy krystalizować powtórnie z czystego rozpuszczalnika. Otrzymuje się w ten sposób nową frakcję kryształów K'_1 i ług pokrystaliczny (P'_1), który wykorzystuje się do krystalizacji drugiej frakcji (K_2) wg schematu:

Schemat krystalizacji mieszaniny dwóch substancji



Krystalizację prowadzi się aż do uzyskania stałej temperatury topnienia poszczególnych frakcji kryształów.

Odmianą typowej krystalizacji frakcyjnej jest otrzymywanie kolejnych frakcji kryształów przez stopniowe ochładzanie roztworu. Sposób ten stosuje się wtedy, gdy jeden ze składników mieszaniny jest w danym rozpuszczalniku dobrze rozpuszczalny tylko na gorąco, a drugi wykazuje małą różnicę rozpuszczalności na zimno i na gorąco. Ogrzany do wrze-

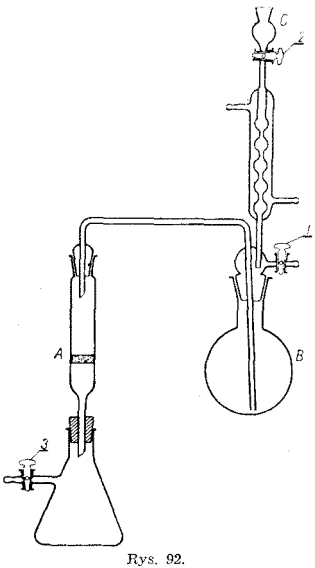
nia roztwór takiej mieszaniny ochładza się tylko do pewnej określonej temperatury, wtedy wykrystalizowuje z roztworu głównie pierwszy składnik, a po dalszym oziębianiu przesączu krystalizują następne frakcje coraz bogatsze w drugi składnik.

Jeżeli opisana klasyczna krystalizacja frakcyjna z jakichkolwiek powodów nie da się zastosować, wtedy poszczególne frakcje krystaliczne można uzyskać przez frakcyjne wytrącanie substancji z rotworu za pomocą rozpuszczalnika źle rozpuszczającego daną substancję.

Krystalizacja w atmosferze gazu obojętnego

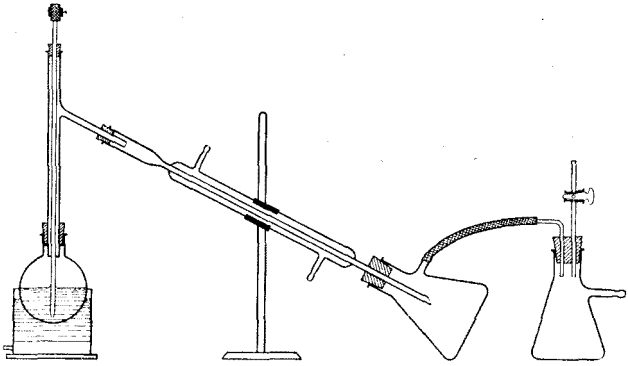
Substancje ulegające rozkładowi w obecności tlenu z powietrza, należy krystalizować w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu, wodoru albo dwutlenku węgla. Aparatura służąca do tego celu przedstawiona jest na rys. 92.

Substancję umieszcza się w kulistej kolbie *B*. Z rurką dopływową w szlifowanym korku *1* łączy się butlę lub inne źródło gazu obojętnego. Do zbiorniczka *C* przy zamkniętym kranie *2* wlewa się rozpuszczalnik. Otwiera się kran *1* i *3* i przepuszcza przez aparaturę powolny strumień gazu. Po kilkunastu minutach do kolby *B* wkrapla się przez chłodnicę zwrotną rozpuszczalnik. Kolbę ogrzewa się dotąd, aż substancja całkowicie się rozpuści. Po oziębieniu uzyskanego roztworu i wykrystalizowaniu substancji zamyka się kran *1* i kran *2*, a kran *3* łączy się z pompą wodną lub olejową. Po uruchomieniu pompy rozpuszczalnik ścieka poprzez rurkę i sączek *A* do kolby ssawkowej. W kolbie *B* pozostają kryształy oczyszczonego związku. W razie potrzeby krystalizację powtarza się. Dogodna modyfikacja tej aparatury polega na użyciu rurki łączącej kolbę *B* z lejkiem *A*, z wtopioną szklaną płytką sączącą na końcu znajdującym się w kolbie *B*. W tym przypadku odpada konieczność przenoszenia kryształów na lejek *A*.



Rys. 92.

Usuwanie rozpuszczalnika. Krystalizacja frakcyjna prowadzona przez zagęszczanie ługu pokrystalicznego wymaga stężania roztworów. Rozpuszczalnik można odpędzać z roztworu przez zwykłą destylację. Wygodniejsza w użyciu jest aparatura przedstawiona na rys. 93, za pomocą której rozpuszczalnik oddestylowuje się pod ciśnieniem nieco zmniejszonym, co zaoszczędza wiele czasu.



Rys. 93.

Ekstrakcja

Ekstrakcja roztworów (nieciągła)

Ekstrakcja w najprostszej postaci polega na wstrząsaniu roztworu, zawiesiny lub emulsji substancji w pewnym rozpuszczalniku, najczęściej w wodzie, z innym nie mieszającym się z nim rozpuszczalnikiem. Rozpuszczalnik używany do ekstrakcji powinien łatwiej rozpuszczać substancję ekstrahowaną, aniżeli rozpuszczalnik, z którego się ją ekstrahuje.

Do typowych rozpuszczalników nie mieszających się z wodą, a używanych do ekstrakcji związków organicznych, należą: eter etylowy, eter izopropylowy, eter naftowy, benzyna, benzen, chloroform, czterochlorek węgla. Najlepszym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji jest taki rozpuszczalnik w którym substancja ekstrahowana najlepiej się rozpuszcza (dane z tablic w Kalendarzu Chemicznym) oraz który można najłatwiej usunąć z ekstraktu. Substancje rozpuszczone w wodzie najczęściej ekstrahuje się eterem etylowym, gdyż ma on niską temperaturę wrzenia (36^0) i dużą zdolność rozpuszczania związków organicznych. Ujemną jego cechą jest

łatwa palność oraz stosunkowo duża rozpuszczalność w wodzie (7,5 g w 100 g wody). Woda w eterze rozpuszcza się w znacznie mniejszej ilości (ok. 2 g w 100 g eteru).

Ekstrakcję nieciągłą przeprowadza się w grubościennych rozdzielaczach kulistych lub cylindrycznych. Górny korek szlifowy i kran rozdzielacza należy posmarować wazeliną. Roztwór lub zawiesinę wlewa się do rozdzielacza i dodaje około połowy ogólnej ilości eteru przeznaczonego do ekstrakcji. Użycie od razu całej ilości rozpuszczalnika nie jest celowe i znacznie zmniejsza wydajność ekstrakcji. Całkowita ilość cieczy zawartej w rozdzielaczu nie może przekraczać $^3/_4$ jego pojemności. Po zamknięciu rozdzielacza korkiem wstrząsa się go silnie przez kilkanaście sekund. Podczas wstrząsania górny korek rozdzielacza przytrzymuje się jedną ręką i obróciwszy rozdzielacz ujściem ku górze przytrzymuje się kran rozdzielacza drugą ręką. Wstrząsając co kilka sekund należy przekręcić kran rozdzielacza w celu wyrównania ciśnień. Prężność pary eteru w temperaturze pokojowej (10—20°) jest znaczna i wynosi od 300—500 mm Hg. Po wyrównaniu ciśnień otwieranie kranu rozdzielacza jest już zbyteczne. Rozdzielacz należy wstrząsać bardzo energicznie aż do tworzenia się nietrwałej emulsji eteru z wodą. Pozwala to na dokładniejsze zetknięcie się dwu faz ciekłych. Po ukończonym wstrząsaniu rozdzielacz umieszcza się w odpowiednim uchwycie i czeka aż nastąpi dokładne rozdzielenie się dwu warstw. Po odstaniu obydwie warstwy (eterowa i wodna) powinny być zupełnie przezroczyste. Po wyjęciu korka warstwę wodną spuszcza się rurką odpływową do zlewki lub kolby stożkowej. Wyciąg eterowy przez górny otwór rozdzielacza wylewa się do osobnego naczynia, przenosi warstwę wodną ponownie do rozdzielacza i ekstrahuje się ją nowymi porcjami eteru postępując podobnie jak poprzednio aż do wyczerpania całej ilości przeznaczonego do ekstrakcji rozpuszczalnika. W przypadku związków trudno rozpuszczalnych w eterze należy sprawdzić, czy rozpuszczona w warstwie wodnej substancja została całkowicie wyekstrahowana. W tym celu przemywa się ją dodatkową małą porcją czystego eteru i kilka kropel ekstraktu odparowuje się na szkiełku zegarkowym oceniając ilość pozostającego osadu. Wyciągi eterowe zebrane w jednym naczyniu suszy się odpowiednim środkiem suszącym (chlorek wapniowy, siarczan magnezowy itp.). Po wysuszeniu wyciąg sączy się przez karbowany sączek. Z przesączu odpędza się eter z łaźni wodnej lub elektrycznej, pozostałość po odpędzeniu eteru oczyszcza się przez krystalizację, sublimację lub destylację.

Często zdarza się, zwłaszcza podczas ekstrakcji wodnych roztworów alkalicznych, że powstaje emulsja bardzo trudno rozdzielająca się na dwie warstwy.

Rozwarstwienie można wtedy osiągnąć przez:

a. przepuszczenie strumienia powietrza przez rozdzielacz,

b. nasycenie warstwy wodnej solą kuchenną,

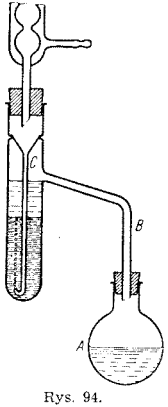
c. dodanie kilku kropel rozpuszczalnika zmniejszającego napięcie powierzchniowe (alkohol, aceton, benzen itp.).

Rozdzielanie chemiczne substancji w obecności rozpuszczalników organicznych. Z roztworu mieszaniny kilku substancji w rozpuszczalniku organicznym można wydzielić pewne składniki wykorzystując ich charakter chemiczny. Wykonywa się to przez wytrząsanie w rozdzielaczu takiego roztworu z wodnym roztworem kwasu, jeżeli chcemy oddzielić np. aminę, lub wodnym roztworem węglanu sodowego, wodorotlenku sodowego itp., jeżeli chcemy oddzielić substancje o charakterze kwaśnym. Stężone kwasy, np. siarkowy, znajdują zastosowanie do oddzielania węglowodorów nienasyconych od nasyconych, tiofenu od benzenu, alkoholi i eterów od chlorowcoalkanów itp.

Czynność tę wykonuje się zupełnie tak samo jak ekstrakcję, jakkolwiek oparta jest ona na reakcji chemicznej, a nie na rozpuszczalności substancji.

Ekstrakcja roztworów (ciągła)

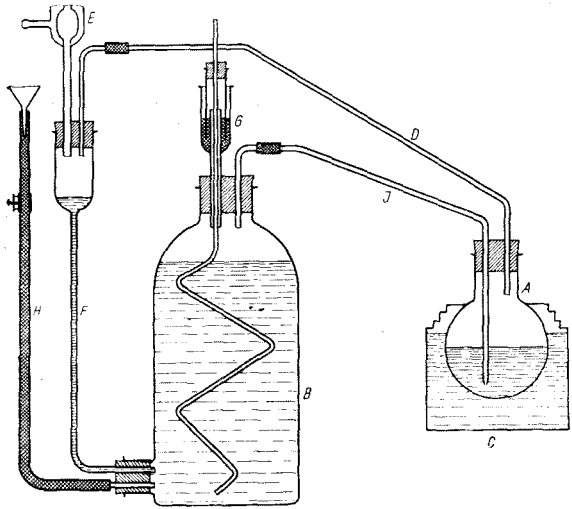
Ekstrakcja nieciągła zawodzi wówczas, gdy ekstrahowany związek jest łatwiej rozpuszczalny w wodzie niż w rozpuszczalniku organicznym. W tym przypadku ekstrakcja wymagałaby użycia dużych ilości rozpuszczalnika. Trudności tej można uniknąć stosując aparaturę do ekstrakcji ciągłej. Zależnie od tego, czy rozpuszczalnik jest cięższy od roztworu przeznaczonego do ekstrakcji, czy lżejszy, używa się różnych aparatów.



Rys. 94.

Na rys. 94 przedstawiono najprostszy zestaw używany do ekstrakcji cieczy, lżejszym od niej rozpuszczalnikiem, np. eterem, benzenem. Rozpuszczalnik ogrzewa się do wrzenia w kolbie *A*, jego pary przez rurkę *B* dostają się do chłodnicy, w której ulegają skropleniu. Rozpuszczalnik spływa z chłodnicy do lejka i przez rurkę *C* przedostaje się do dolnej części naczynia, i stamtąd wypływa na powierzchnię roztworu rozpuszczając przy tym zawartą w roztworze substancję. Ekstrakt boczną rurką przelewa się do kolby *A*. Stosowane są również ekstraktory szlifowe, w których lepsze rozproszenie cieczy w roztworze zapewnia porowata płytka szklana o gęstości 0 lub 1.

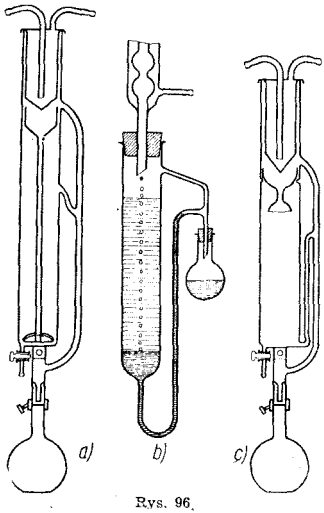
Praktyczny, łatwy do zmontowania w laboratorium aparat do ekstrakcji ciągłej lżejszym rozpuszczalnikiem dużych ilości roztworu przedstawiono na rys. 95. Do dużej butli (2—3 l) *B* nalewa się prawie pełno cieczy przeznaczonej do ekstrakcji i uruchamia mieszadło *G* uszczelnione rtęcią. Do kolby *A* ogrzewanej na łaźni wodnej *C* wlewa się rozpuszczalnik. Po złożeniu aparatury według rysunku ogrzewa się do wrzenia rozpuszczalnik w kolbie *A*. Pary rozpuszczalnika z kolby *A* przez rurkę *D*



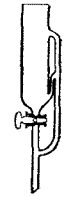
Rys. 95.

przechodzą do rurki *F*, następnie w chłodnicy zwrotnej *E* ulegają całkowitemu skropleniu. Przez rurkę *F* skroplony rozpuszczalnik spływa do naczynia *B*; ekstrakt zbiera się na powierzchni roztworu i przez rurkę *J* zanurzoną w rozpuszczalniku spływa do kolby *A*. Rurka *H* zamknięta lejkiem wypełniona jest roztworem znajdującym się w naczyniu *B* i służy do regulowania poziomu cieczy w butli. Jeżeli ekstrakt w kolbie *A* jest już zbyt stężony, to po ostudzeniu całej aparatury zdejmuje się kolbę *A*, wylewa ekstrakt i napełnia ją nową porcją rozpuszczalnika. Aparat szlifowy służący do ekstrakcji dużej ilości roztworu przedstawiono na rys. 96a.

Na rys. 96b uwidoczniony jest aparat do ekstrakcji ciągłej cieczy lżejszej rozpuszczalnikiem cięższym (np. $CHCl_3$, CCl_4). Szlifowy zestaw służący do tego samego celu pokazano na rys. 96c. Dogodne w użyciu są gotowe nasadki ekstrakcyjne (rys. 97).

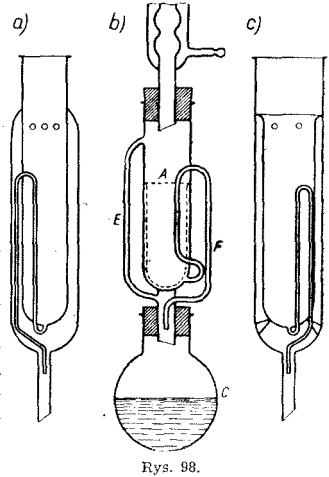


Rys. 96.


Rys. 97.

Ekstrakcja ciał stałych ciągła)

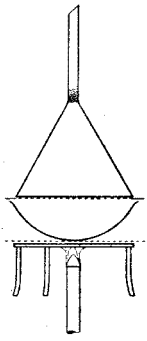
Ekstrakcję ciągłą ciał stałych cieczami prowadzi się w tzw. aparatach Soxhleta. Zestaw tego typu przedstawiono na rys. 98b. Na kolbę *C* wypełnioną częściowo rozpuszczalnikiem nakłada się specjalną nasadkę. Górny otwór nasadki łączy się korkiem gumowym z chłodnicą zwrotną. Wewnątrz nasadki umieszcza się gilzę z bibuły filtracyjnej, wypełnioną materiałem przeznaczonym do ekstrakcji. Po zmontowaniu aparatury i włączeniu chłodnicy ogrzewa się kolbę *C* do wrzenia zawartego w niej rozpuszczalnika, którego pary przez rurkę *E* przedostają się do chłodnicy *B* i po skropleniu spływają do gilzy *A*. Ekstrakt przelewa się rurką *F* do kolby *C*. Ponieważ szybkość ekstrakcji zależy w znacznym stopniu od temperatury, stosuje się często specjalne nasadki ogrzewane parami rozpuszczalnika (rys. 98 a, c). W handlu znajdują się gotowe, szlifowe zestawy aparatów Soxhleta, szlifowe nasadki do gilz lub nasadki z porowatymi płytkami szklanymi.



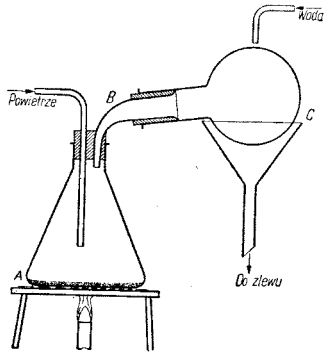
Rys. 98.

Sublimacja

Sublimację podobnie jak destylację można prowadzić pod zwykłym lub zmniejszonym ciśnieniem w zależności od temperatury rozkładu substancji. Najprostsze urządzenie do sublimacji małych ilości substancji



Rys. 99.

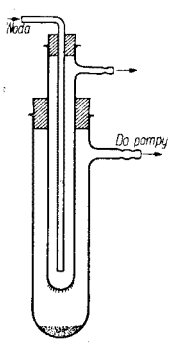


Rys. 100.

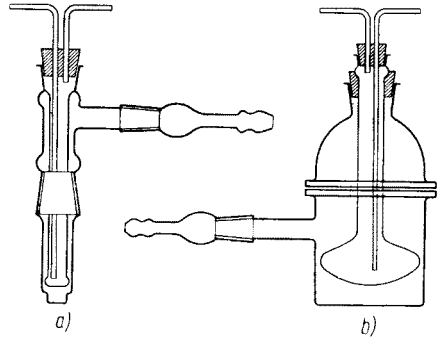
przedstawiono na rys. 99. Substancję umieszcza się w parownicy porcelanowej przykrytej dziurkowaną płytką azbestową. Na parownicę nakłada się szklany lejek, którego rurka odpływowa zatkana jest korkiem z waty. Po ogrzaniu parownicy pary substancji przez otworki w płytce azbestowej przedostają się do zimnej przestrzeni i krystalizują na ściankach lejka. Opisane urządzenie nadaje się tylko do prób jakościowych. Większą wydajność sublimacji można uzyskać posługując się aparatem (rys. 100), w którym sublimację prowadzi się w strumieniu powietrza lub gazu obojętnego (azot, dwutlenek węgla).

Sublimowaną substancję umieszcza się w stożkowej kolbie *A* ze szlachetnego szkła (Pyrex, Duran, Jena), ogrzewanej na siatce z azbestem. Pary substancji porywane strumieniem gazu przepływającego przez aparaturę przedostają się do kolby kulistej *C* chłodzonej strumieniem wody i zestalają się na zimnych ściankach kolby. Przestrzeń między wylotem przedłużacza destylacyjnego *B*, a szyjką odbieralnika *C* wypełnia się watą szklaną. W czasie sublimacji kolbę z substancją należy ogrzewać bardzo ostrożnie. Niewielkie przegrzanie może spowodować szybki rozkład termiczny oczyszczanego związku. Niebezpieczeństwu temu zapobiegają aparaty używane do sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Najprost-

szy typ takiego aparatu przedstawiono na rys. 101. W kolbie albo w probówce ssawkowej wykonanej z trudno topliwego szkła osadza się małą chłodnicę (tzw. zimny palec) z obiegiem zimnej wody. Oczyszczana substancja znajduje się na dnie naczynia. Rurkę boczną łączy się z pompą wodną lub olejową. Sublimat osiada na zimnych ściankach probówki wewnętrznej. Na rys. 102a przedstawiono zestaw szlifowy tego samego typu do sublimacji małych ilości substancji, a na rys. 102b — zestaw do więk-



Rys. 101.



Rys. 102.

szych ilości substancji. Substancje łatwo ulegające rozkładowi w wyższych temperaturach i posiadające stosunkowo małą prężność pary można sublimować w specjalnych aparatach wysokopróżniowych.

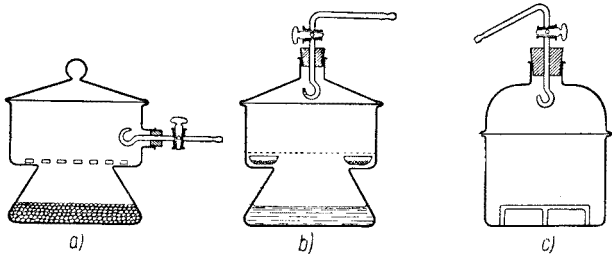
Suszenie substancji

Suszenie stałych związków organicznych

Najpowszechniej stosowaną metodą suszenia substancji stałych jest suszenie w eksykatorze próżniowym. Na rys. 103 przedstawiono najczęściej używane modele eksykatorów. Typ a i b z wypełnieniem stałym lub ciekłym może być stosowany przy obniżeniu ciśnienia do 500 mm Hg, typ c — przy obniżeniu ciśnienia do 20 mm Hg. Dobór środka suszącego zależny jest od charakteru chemicznego substancji przeznaczonej do suszenia. Najczęściej na dnie eksykatora umieszcza się bezw. chlorek wapniowy lub stęż. kwas siarkowy, którego używa się do usuwania resztek eteru, alkoholu, wody, substancji zasadowych, jak anilina, pirydyna itp. Do eksykatora zawierającego kwas siarkowy wstawia się miseczkę ze stałym wodorotlenkiem sodowym. W przypadku wypełnienia ciekłego dobrze

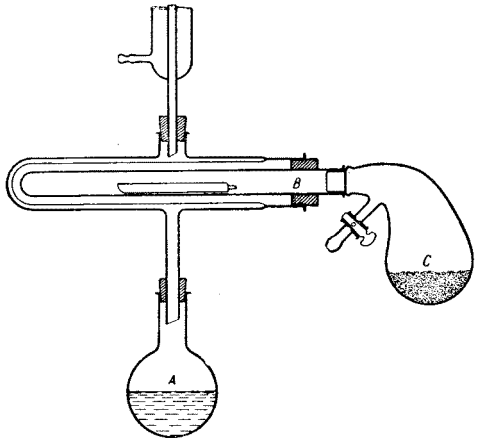
jest na dno eksykatora wsypać kilka grubych kawałków tłuczonego szkła, co zapobiega rozlewaniu się płynu w czasie przenoszenia eksykatora.

W celu zaabsorbowania węglowodorów, szczególnie benzenu i jego



Rys. 103.

homologów, stosuje się wypełnienie ciekłą lub stałą parafiną. Wodę i alkohole dobrze pochłaniają bezw. chlorek wapniowy, wapno sodowane lub



Rys. 104.

żele krzemionkowe. W celu usunięcia substancji o charakterze kwaśnym stosuje się wypełnienie wodorotlenkiem sodowym albo potasowym. Przed otwarciem eksykatora, z którego usunięto powietrze, należy bardzo ostro-

żnie i stopniowo otwierać kran, aby zapobiec rozpyleniu wysuszonej substancji przez powietrze wdzierające się do wnętrza. Zapobiega temu również haczykowate zakończenie rurki kranu uwidocznione na rys. 103a i b.

W przypadku gdy inny sposób suszenia zawodzi, suszy się substancje pod zmniejszonym ciśnieniem w wyższej temperaturze w przyrządzie zwanym pistoletem (rys. 104). Przyrząd ten składa się z retorty *C*, której jeden otwór połączony jest za pomocą kranu z pompą, a drugi za pośrednictwem szlifu — z cylindrycznym naczyniem *B* umieszczonym poziomo. Naczynie *B* osadzone jest na korku w szerszym cylindrycznym naczyniu, którego górny otwór połączony jest z chłodnicą zwrotną, otwór dolny zaś — z kolbą *A*. W retorcie *C* umieszcza się odpowiedni środek suszący (absorbent). Do kolby *A* wlewa się ciecz o znanej temperaturze wrzenia. W naczyniu *B* umieszcza się na łódeczce porcelanowej substancję suszoną. Kran retorty *C* łączy się z pompą wodną lub olejową. Kolbę *A* ogrzewa się aż do wrzenia cieczy. Pary opływają naczynie *B* napełnione substancją suszoną, skraplają się w chłodnicy i spływają do kolby *A*. Po pewnym czasie w naczyniu *B* ustala się temperatura równa temperaturze skraplania się par użytej cieczy. Pistolet ogrzewa się najczęściej parami niepalnych cieczy, np.: chloroformu — *tw*.62°, trójchloroetylenu — *tw*.86°, wody, czterochloroetylenu — *tw*.120°, trójchloroetanu — *tw*.146°.

Suszenie cieczy

Ciecze i roztwory związków w rozpuszczalnikach organicznych suszy się używając stałych substancji nieorganicznych, które pochłaniają wodę. Środek suszący dobiera się tak, aby nie reagował ani z rozpuszczoną substancją, ani z rozpuszczalnikiem i pochłaniał wodę możliwie szybko i całkowicie. Należy używać możliwie jak najmniejszych ilości środka suszącego w celu zmniejszenia strat spowodowanych adsorpcją. Najpierw dodaje się małą ilość środka suszącego (około 1 do 3% masy roztworu) wstrząsając naczyniem, aby ułatwić zetknięcie obu faz. Jeżeli po pewnym czasie nastąpi wydzielenie się warstwy nasyconego wodnego roztworu środka suszącego, należy ją oddzielić, np. w rozdzielaczu lub pipetką. Następnie dodaje się znowu taką jak poprzednio porcję środka suszącego i po pewnym czasie ewentualnie znowu oddziela warstwę roztworu wodnego. Gdy środek osuszający przestanie się rozpuszczać, przelewa się osuszoną ciecz do kolby stożkowej, dodaje jeszcze raz taką samą ilość środka osuszającego, zamyka naczynie rurką z chlorkiem wapniowym, odstawia co najmniej na 12 godzin, po czym odsącza się środek suszący.

Destylację cieczy znad środka suszącego stosuje się tylko w wyjątkowych przypadkach, np. gdy używa się świeżego środka osuszającego, jak pięciotlenku fosforu, siarczanu i tlenku wapniowego oraz sodu. Destylacji

znad uwodnionych soli nieorganicznych ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) towarzyszy zawsze rozkład hydratów, powodujący uwodnienie destylatu.

Najpospolitsze środki suszące

Chlorek wapniowy jest powszechnie używanym i tanim środkiem suszącym. Tworzy on kilka hydratów o różnych temperaturach rozkładu. Jego zaletą jest stosunkowo duża zdolność pochłaniania wody, a zasadniczą wadą — bardzo powolne osuszanie cieczy. Bezwodna sól powoli tworzy hydrat o małej zawartości wody, który szybciej przechodzi w sól bardziej uwodnioną.

Chlorek wapniowy łatwo tworzy związki addycyjne z szeregiem substancji organicznych, jak alkohole, fenole, aminy, aminokwasy, amidy, niższe ketony, aldehydy i estry. Techniczny produkt jako zanieczyszczenia zawiera zawsze wodorotlenek wapniowy i sól zasadową. Z tego względu nie nadaje się on do suszenia substancji o charakterze kwaśnym.

Bezwodny siarczan sodowy. Jest to obojętny środek suszący z najlepszych środków suszących. O jego zaletach decyduje przede wszystkim obojętny charakter związku, szybkość pochłaniania wody i duża jego chłonność (najwyższe uwodnienie $MgSO_4 \cdot 12H_2O$, temperatura rozkładu około 150°).

Bezwodny siarczan sodowy. Jest to obojętny środek suszący o dużej zdolności absorpcyjnej. Można go używać podobnie jak i siarczanu magnezowego do suszenia prawie wszystkich związków. Szybkość pochłaniania wody przez siarczan sodowy jest jeszcze mniejsza niż szybkość pochłaniania jej przez chlorek wapniowy.

Najczęściej spotykany hydrat $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ ma bardzo niską temperaturę rozkładu (32,4°). Siarczan sodowy nie nadaje się do usuwania wody rozpuszczonej w benzenie, chloroformie i toluenie, skuteczne usuwa jednak wodę zemulgowaną.

Bezwodny siarczan wapniowy jest chemicznie obojętnym środkiem suszącym, gwałtownie pochłania wodę. Zaletą jego jest bardzo mała rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Po uwodnieniu przechodzi w $2CaSO_4 \cdot H_2O$, więc jego zdolność pochłaniania wody jest bardzo mała. Praktycznie siarczan wapniowy pochłania 10% wody w stosunku do swej masy. Nadaje się do szybkiego osuszania cieczy. Ze względu na małą prężność pary wodnej nad hydratem nawet w temp. 100° (temp. rozkładu $2\ CaSO_4 \cdot H_2O$ 230—240°) znajduje zastosowanie do odwadniania szeregu rozpuszczalników, jak alkohol etylowy lub metylowy, aceton itp., które można oddestylowywać wprost znad siarczanu wapniowego.

Bezwodny węglan potasowy. Jest to słaby środek suszący. Znajduje on zastosowanie do suszenia nitryli, ketonów, estrów i pewnych alkoholi, a przede wszystkim amin, w tych przypadkach, gdy użycie silnie alkalicznych substancji jak NaOH lub KOH jest niepożądane.

Wodorotlenek sodowy i potasowy. Są to bardzo skuteczne środki suszące zarówno pod względem szybkości, jak i ilości pochłanianej wody. Znajdują one zastosowanie do osuszenia amin lub związków trwałych tylko w alkalicznym środowisku (np. eterowy roztwór dwuazometanu).

Tlenek wapniowy (wapno palone). Używa się go głównie do odwadniania niższych alkoholi. Otrzymane w ten sposób „bezwodne" alkohole nigdy nie są w 100% pozbawione wody. Otrzymanie tych rozpuszczalników w stanie zupełnie bezwodnym wymaga stosowania innych środków osuszających.

Pięciotlenek fosforu. Związek ten jest jednym z niewielu kwaśnych środków osuszających, bardzo gwałtownie reaguje on z wodą. Suszenie nim wymaga zawsze osuszenia wstępnego siarczanem magnezowym, sodowym itp. Pięciotlenek fosforu bywa używany do zupełnego odwodniania węglowodorów, eterów, nitryli, estrów i chlorowcopochodnych. Reaguje z alkoholami, kwasami, aminami i ketonami.

Sód. Jest to środek znajdujący zastosowanie do suszenia chemicznie nieczynnych rozpuszczalników organicznych, jak etery i węglowodory. Użycie sodu do osuszania tych rozpuszczalników wymaga dokładnego osuszenia wstępnego. Dotyczy to szczególnie eteru, w przeciwnym bowiem razie może nastąpić wybuch.

Sód wprowadza się do cieczy najczęściej w postaci drutu wyciskanego w specjalnej prasie. Przechowywanie i używanie sodu wymaga przestrzegania specjalnych środków ostrożności. Nawet krótkotrwałe zetknięcie się sodu z parą wodną lub wodą może spowodować eksplozję i pożar. Metal ten przechowuje się w specjalnych opakowaniach izolujących go od dostępu powietrza i wilgoci. Po wyjęciu sodu z takiego opakowania należy przenieść go do naczynia szklanego napełnionego naftą lub ligroiną. Z naczynia wyjmuje się sód metalowymi szczypcami. W czasie krojenia większe kawałki sodu przytrzymuje się ręką poprzez warstwę suchej bibuły. Odkrojone skrawki metalu należy wrzucać z powrotem do naczynia z naftą. Po wkręceniu drutu sodowego do naczynia z osuszoną cieczą należy je zamknąć korkiem z rurką wypełnioną chlorkiem wapniowym. Szczelne zamknięcie naczynia ze względu na wydzielanie się wodoru wskutek reakcji sodu z wodą jest niedopuszczalne i może spowodować rozerwanie naczynia lub wysadzenie korka.

W tablicy 6 podano spis używanych środków suszących, stosowanych do poszczególnych grup związków organicznych.

Tablica 6

Środki używane do suszenia substancji organicznych

Związki organiczne	Środki suszące
Alkohole	K_2CO_3 $MgSO_4$, $CaSO_4$, CaO
Chlorowcoalkany Chlorowcopochodne aromatyczne	$CaCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4, P_2O_5
Etery *Węglowodory nasycone* Węglowodory aromatyczne	$CaCl_2$, $CaSO_4$, *Na*, P_2O_5
Aldehydy	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$
Ketony	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, K_2CO_3
Aminy	*NaOH*, *KOH*, *CaO*
Kwasy	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$

Odwadnianie cieczy przez destylację azeotropową

W przemyśle coraz szersze zastosowanie znajduje metoda azeotropowego odwadniania i oczyszczania rozpuszczalników organicznych. Substancje ciekłe dające z wodą dwu- trzy- lub czteroskładnikowe mieszaniny o minimum temperatury wrzenia mogą być z powodzeniem osuszone przez destylację. Bezwodny benzen wrze np. w temperaturze 80°. Mieszanina azeotropowa o składzie 29,6% wody i 70,4% benzenu wrze w temperaturze 69,3°. Jeżeli destyluje się benzen zawierający małe ilości wody, to tak długo destyluje mieszanina azeotropowa o wyżej podanym składzie, aż benzen zostanie całkowicie pozbawiony wody. Następnie destyluje bezwodny benzen. W ten sam sposób można osuszać toluen, czterochlorek węgla, benzynę, pirydynę itp.

W przypadku gdy skład dwuskładnikowego azeotropu osuszanej substancji nie jest korzystny (np. alkohol etylowy — woda), wówczas przez *dodatek innej cieczy tworzącej z pierwotnymi składnikami azeotrop* trójskładnikowy i dwuskładnikowy można doprowadzić do osuszenia wyjściowej substancji. W ten sposób np. przez dodatek około 10% benzenu do 95-proc. alkoholu etylowego i destylację frakcyjną powstałej mieszaniny przez sprawną kolumnę (co najmniej 8—10 półek) otrzymuje się bezwodny alkohol.

Zastosowanie tej metody jest ograniczone, nie wszystkie bowiem ciecze udaje się w ten sposób odwadniać. Czynność ta wymaga używania dość kosztownej aparatury, pracy ciągłej, specjalnych pomieszczeń i z tych

względów nie opłaca się na skalę laboratoryjną. Niemniej w technice i półtechnice oddaje ona olbrzymie usługi do rozdzielania i oczyszczania mieszanin ciekłych.

Pompy próżniowe

Każdą pompę próżniową charakteryzują następujące parametry:

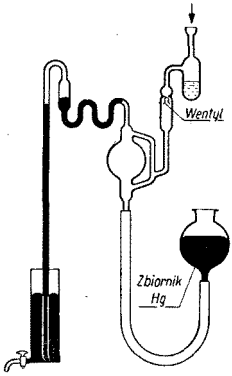
1. ciśnienie początkowe potrzebne do zapewnienia właściwej pracy pompy,
2. ciśnienie graniczne maksymalne, jakie pompa pozwala osiągnąć w zamkniętej przestrzeni,
3. szybkość pompowania.

Pompy można podzielić na grupy:

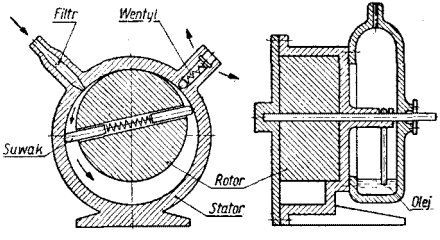
A. pompy działające na zasadzie zwiększenia objętości gazu,

B. pompy działające na zasadzie porywania cząsteczek przez ruchomą powierzchnię (pompy cząsteczkowe),

C. pompy działające na zasadzie porywania cząsteczek przez strumień cieczy,



Rys. 105.



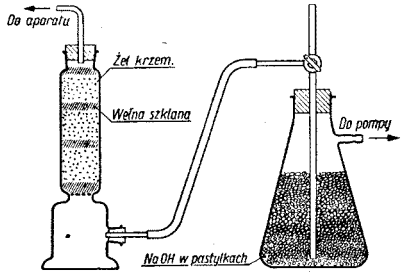
Rys. 106.

D. pompy działające na zasadzie porywania cząsteczek przez strumień pary (dyfuzyjne).

Do grupy A należą pompy tłokowe, rtęciowe i obrotowe.

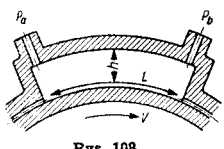
Pompy tłokowe wychodzą już dzisiaj z użycia. Zasada ich działania polega na ssaniu gazu z przestrzeni opróżnianej i wyrzucaniu go do atmosfery. Ciśnienie początkowe jest równe atmosferycznemu, a ciśnienie końcowe zależnie od typu pompy osiąga wartości rzędu 0,01 mm Hg (1 Atm = 760 mm Hg). Szybkość pompowania zależy od szybkości ruchu tłoka.

W pompach rtęciowych rolę tłoka odgrywa słup rtęci o długości większej od wysokości słupa barometrycznego. Pompę rtęciową bezkranową Geisslera-Toepiera pokazano na rys. 105. Pracuje ona bardzo powoli z małą wydajnością. Końcowe ciśnienie dla małej objętości pompowanej jest rzędu 10^{-5} mm Hg. Pompy tłokowe i rtęciowe obecnie mają małe znaczenie w praktyce, zastępują je całkowicie doskonalsze i dogodniejsze w użyciu pompy obrotowe (rys. 106).

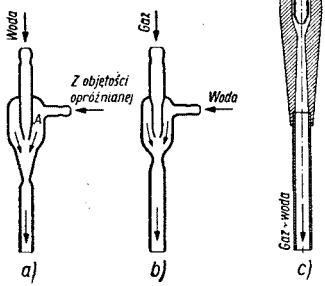


Rys. 107.

Zaletą pomp obrotowych olejowych jest ich łatwa obsługa, szybkie uruchamianie i stosunkowo duża szybkość pompowania, wadą zaś łatwe zanieczyszczanie się oleju, co powoduje pogarszanie się próżni. Zapobiega się temu przez wmontowanie między pompę a aparaturę odpowiednio wypełnionych kolumn absorpcyjnych. Najczęściej używanym wypełnieniem kolumn są sztuczne żele krzemionkowe, stałe wodorotlenki sodowy i potasowy, wapno sodowane, bezw. chlorek wapniowy. Typowy zestaw takiej kolumny przedstawiono na rys. 107. Podczas dłużej trwającej pracy pompy olejowej wzrost temperatury oleju może powodować wzrost ciśnienia końcowego. Zależnie od typu pompy i rodzaju oleju próżniowego osiągane ciśnienie końcowe dla pomp obrotowych waha się od $2 \cdot 10^{-2}$ do $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.



Rys. 108.



Rys. 109.

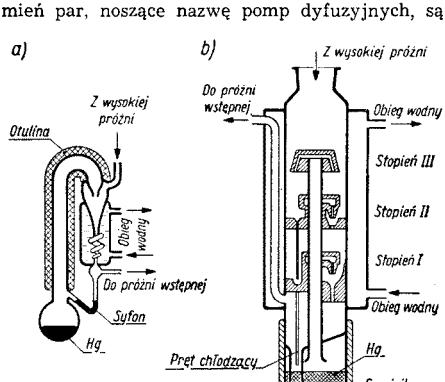
Działanie pomp pracujących na zasadzie porywania gazów przez ruchomą powierzchnię (pompy cząsteczkowe) opiera się na tym, że w gazie rozrzedzonym cząsteczki poruszające się bezładnie uderzają

o przesuwającą się powierzchnię i uzyskują składową szybkość w kierunku ruchu tej powierzchni. W tych warunkach w przestrzeni nad ruchomą powierzchnią (rys. 108) cząsteczki przesuwają się w kierunku jej ruchu wytwarzając różnicę ciśnień.

Pompy cząsteczkowe wymagają próżni wstępnej rzędu 0,01 mm Hg, próżnia końcowa zaś może być rzędu $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Pompy tego typu rzadko znajdują zastosowanie w laboratorium.

W laboratorium organicznym najczęściej używa się pomp działających na zasadzie porywania gazu przez strumień cieczy. Najprostszymi pompami tego typu są pompy wodne (aspiratory), wykonane ze szkła (rys. 109 a, b) lub metalu (rys. 109c). Odpowiednia konstrukcja pompy wodnej zapewnia końcowe ciśnienie odpowiadające ciśnieniu pary wodnej w temperaturze otoczenia (średnio ok. 10 mm Hg); szybkość pompowania wynosi 100—500 ml/sek. Pompy wodne znajdują zastosowanie do sączenia i destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pompy działające na zasadzie porywania cząsteczek gazu przez strumień par, noszące nazwę pomp dyfuzyjnych, są podstawą nowoczesnej techniki wysokiej próżni. Wymagają one początkowego ciśnienia co najmniej rzędu od 10^{-1} do 10^{-2} mm Hg. Pompy dyfuzyjne pewnych typów wymagają mniejszej próżni wstępnej wynoszącej ok. 10—30 mm Hg. Z pomp tego typu w laboratoriach znajdują zastosowanie pompy rtęciowe jedno- i wielostopniowe oraz pompy olejowe.



Rys. 110.

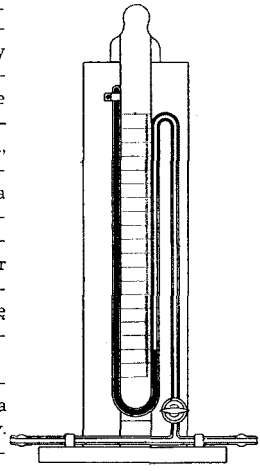
Na rys. 110a przedstawiono często stosowaną dyfuzyjną pompę rtęciową, jednostopniową Volmera, a na rys. 110b dyfuzyjną pompę rtęciową, trzystopniową Gaedego. Zależnie od typu pompy rtęciowej osiąga się końcową próżnię rzędu od 10^{-5} do 10^{-6} mm Hg oraz szybkość pompowania od 2,5 do 200 l/sek. Działanie pomp dyfuzyjnych olejowych jest podobne do działania pomp rtęciowych, jednak własności używanych olejów różne od własności rtęci wymagają nieco innej konstrukcji i innych wymiarów

dysz. Dyfuzyjne pompy olejowe zależnie od jakości oleju i typu pompy dają ciśnienie końcowe rzędu od 10^{-5} do 10^{-8} mm Hg oraz większą szybkość pompowania niż pompy rtęciowe, od 4 do 275 l/sek (średnio ok. 100 l/sek). Próżnia wstępna wymagana do pracy pomp dyfuzyjnych olejowych waha się od 4 do 10^{-3} mm Hg.

Manometry próżniowe

Manometrami próżniowymi nazywa się przyrządy do pomiaru ciśnień mniejszych od ciśnienia atmosferycznego. O ile pomiar ciśnień bliskich ciśnieniu atmosferycznemu nie nastręcza zbytnich trudności, o tyle pomiar ciśnień bardzo niskich nie jest łatwy i staje się coraz trudniejszy w miarę zbliżania się do ciśnień rzędu $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

Dogodnym manometrem próżniowym często stosowanym w laboratorium organicznym jest tzw. rtęciowy manometr skrócony (rys. 111). W rurce o kształcie litery *U* znajduje się rtęć wypełniająca całkowicie lewe ramię rurki. Z chwilą gdy manometr zostanie połączony ze źródłem niskiego ciśnienia, wówczas rtęć w tym ramieniu zaczyna opadać i zatrzymuje się na takiej wysokości, dla której różnica poziomów rtęci w obu ramionach odpowiada ciśnieniu (w mm Hg) panującemu w dołączonej przestrzeni. Manometr ten mierzy ciśnienie całkowite, a więc ciśnienie wszystkich gazów i par znajdujących się w badanej przestrzeni, natomiast nie uwzględnia ciśnienia pary rtęci.

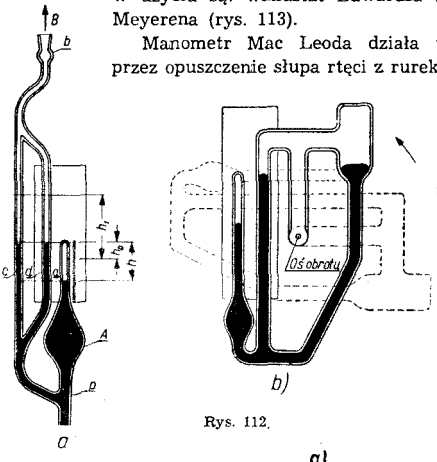


Rys. 111.

W laboratorium chemicznym najczęściej używane są manometry działające na zasadzie zmniejszania objętości gazu, tzw. manometry kompensacyjne. W celu zwiększenia mierzonego ciśnienia p_1 gazu do tego stopnia, aby można było to ciśnienie odczytać za pomocą manometru rtęciowego, gaz o objętości stosunkowo dużej V_1 sprężą się do małej objętości V_2 i mierzy się zwiększone w ten sposób ciśnienie. Jeśli wynosi ono p_2, to ciśnienie, jakie panowało przed sprężeniem, a więc ciśnienie szukane zgodnie z prawem Boyle'a—Mariotte'a jest równe

$$p_1 = \frac{V_2}{V_1} \cdot p_2$$

Najważniejszym manometrem tego typu jest manometr Mac Leoda, (rys. 112a). Uproszczonymi mniej dokładnymi, lecz dogodniejszymi w użyciu są: wakustat Edwardsa (rys. 112b) i wakuskop Meyerena (rys. 113).

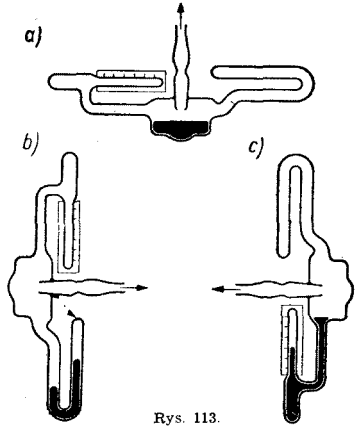


Rys. 112.

Manometr Mac Leoda działa w następujący sposób: przez opuszczenie słupa rtęci z rurek i zbiornika manometru poniżej poziomu p ciśnienie w zbiorniku A staje się równe ciśnieniu p_1, panującemu w przestrzeni badanej B z wylotem b. Jeśli teraz podnosić poziom rtęci, to po osiągnięciu poziomu p zbiornik A wraz z rurką kapilarną a, zostaje odcięty od pozostałej przestrzeni. Dalsze podnoszenie poziomu rtęci będzie powodowało sprężenie gazu w zbiorniku A i w kapilarze a, aż w końcu całkowicie wtłoczy gaz do kapilary a. Jeśli podnoszenie rtęci zostanie przerwane w chwili, gdy jej poziom w rurkach c i d dojdzie do wierzchołka kapilary a, to wysokość h będzie miarą ciśnienia sprężonego gazu w kapilarze a. Ciśnienie mierzone w przestrzeni B oblicza się ze wzoru

$$p_1 = k \cdot h^2$$

w którym k jest pewną stałą równą $\frac{d^2}{4V_1}$, d — średnicą kapilary a, V_1 — objętością zbiornika A.



Rys. 113.

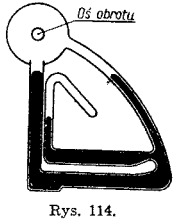
Inny sposób pomiaru ciśnienia za pomocą manometru Mac Leoda polega na doprowadzeniu słupa rtęci w kapilarze a do pewnego zawsze

jednakowego poziomu, np. h_0 (liczonego od jej wierzchołka) i na odczytaniu wysokości h, jaką wówczas będzie miał słupek rtęci w rurce d. Ciśnienie p_1 panujące w przestrzeni B oblicza się ze wzoru

$$p_1 = K' \cdot h' \text{ gdzie } k' = \frac{d^2}{4V_1} \cdot h_0$$

Dolna granica zakresu pomiaru uzyskiwana w warunkach praktycznych dla manometru Mac Leoda jest rzędu 10^{-5}, górna zaś rzędu ok. 10^{-4} mm Hg. Manometr Mac Leoda jest manometrem absolutnym, tzn. pozwala on na bezwzględne określenie ciśnienia. Wadą jego jest jednak to, że daje błędne wskazania w przypadku zanieczyszczenia przestrzeni badanej przez parę wodną, amoniak, dwutlenek węgla albo pary oleju. W dokładniejszych pomiarach należy uprzednio dobrze ogrzać zbiornik, kanały oraz kapilary manometru w celu usunięcia ze ścianek wilgoci i gazów zaadsorbowanych. Ponadto ze względu na elektryzowanie się ścian kapilary i „klejenie się" rtęci należy odprowadzać ładunki elektryczne z powierzchni rurek.

Wakustat Edwardsa pracuje na tej samej zasadzie co manometr Mac Leoda. Pomiar ciśnienia jest prosty. Przez obrócenie manometru do położenia oznaczonego na rysunku liniami przerywanymi umożliwia się wyrównanie ciśnienia we wszystkich częściach manometru do ciśnienia panującego w obszarze badanym. Następnie po obróceniu przyrządu w kierunku strzałki i nadaniu mu położenia oznaczonego liniami ciągłymi oraz po doprowadzeniu słupka w kapilarze d do wysokości kapilary a odczytuje się ciśnienie wprost na skali. Za pomocą tego przyrządu można dokonywać pomiarów w zakresie 10—0,01 mm Hg.



Rys. 114.

Wakuskop Meyerena działa na tej samej zasadzie co wakustat opisany poprzednio.

Zakres pomiaru wynosi 80—0,01 mm Hg. Z kompensacyjnych manometrów obrotowych największy zakres pomiaru ciśnień, gdyż od 700 do 10^{-4} mm Hg, daje manometr Mozera (rys. 114).

Oznaczanie stałych fizycznych

Każdy związek organiczny charakteryzują stałe własności fizyczne, zależne najczęściej od wielu czynników, np. ciśnienia, temperatury. Własnościami fizycznymi najłatwiejszymi do oznaczania są: temperatura topnienia, temperatura wrzenia, współczynnik załamania światła i gęstość, dlatego w literaturze chemicznej, w podręcznikach preparatyki, w kalendarzach i specjalnych tablicach przy opisie poszczególnych związków podane są zawsze ich charakterystyczne własności fizyczne.

Najprostszy sposób określania stopnia czystości danej substancji polega na oznaczaniu jej stałych fizycznych, których zgodność z danymi zaczerpniętymi z literatury jest sprawdzianem czystości badanej substancji. Najczęściej do określenia stopnia czystości ciał stałych wystarcza pomiar temperatury topnienia, dla substancji ciekłych zaś oznaczenie gęstości, temperatury wrzenia i współczynnika załamania światła.

Pomiar temperatury topnienia. Każdy związek organiczny posiada ściśle określoną, ostrą temperaturę topnienia. Określenie „ostra" dotyczy różnicy między zaobserwowaną temperaturą, w której zjawia się faza ciekła, a temperaturą w której substancja całkowicie zamienia się w ciecz. Ta różnica dla substancji czystych nie przekracza 0,5°. Obecność w badanej próbce minimalnych nawet ilości obcych domieszek powoduje to, że zjawisko topnienia zachodzi w szerszych granicach temperatur, a substancja nadtapia się poniżej właściwej temperatury topnienia.

Odmiennie zachowują się jedynie tzw. mieszaniny eutektyczne dwu- lub wieloskładnikowe. Taka mieszanina odznacza się ostrą temperaturą topnienia, chociaż zawsze różną od temperatur topnienia poszczególnych jej składników. Pewne mieszaniny substancji tworzących roztwory stałe, nie posiadające minimów ani maksimów temperatur topnienia można rozdzielić przez staranną krystalizację frakcyjną. W związku z tym należy badać temperaturę topnienia substancji przed krystalizacją i po każdej kolejnej krystalizacji. Jeżeli po dwóch kolejnych krystalizacjach temperatura topnienia nie ulegnie zmianie, dowodzi to, że substancja jest czysta i jednorodna.

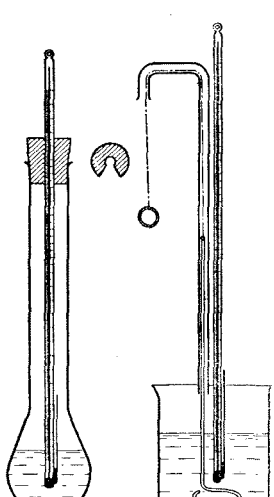
Oznaczanie temperatury topnienia polega na powolnym ogrzewaniu około 0,001 g substancji w odpowiedniej rurce kapilarnej umieszczonej wraz z termometrem w łaźni grzejnej aż do chwili całkowitego stopienia się badanej próbki. Jako temperaturę topnienia przyjmuje się zakres temperatur od chwili ukazania się w kapilarze fazy ciekłej do chwili zniknięcia fazy stałej.

Kapilary do oznaczania temperatury topnienia mają w przybliżeniu wymiary: długość 40—50 mm, wewnętrzną średnicę 1—1,5 mm. Przygotowuje się je z cienkościennych rurek szklanych ∅ 10—12 mm. Rurkę przeznaczoną na kapilary należy dokładnie wymyć mieszaniną chromową, spłukać wodą zwykłą i destylowaną. Rurkę po wysuszeniu ogrzewa się na długości 5—8 cm palnikiem motylkowym, obracając ją w palcach. Gdy szkło stanie się plastyczne, wyjmuje się rurkę z płomienia i powolnym ruchem rozciąga się tak długo, aż tworząca się kapilara osiągnie pożądaną średnicę. Po oziębieniu, ostrym nożem do cięcia szkła nacina się delikatnie ścianki rurki kapilarnej i odłamuje kawałki o długości

40—50 mm. Węższy koniec kapilary zatapia się w słabym płomieniu palnika obracając ją w palcach.

Około 0,1 g substancji rozciera się miałko najlepiej w moździerzyku agatowym lub na szkiełku zegarkowym. Otwartym końcem kapilary nabiera się nieco substancji do kapilary, a następnie zatopionym końcem skierowanym w dół wpuszcza się ją do rurki szklanej o długości 80—90 cm ustawionej pionowo na stole laboratoryjnym. Czynność *nabierania i ubijania proszku* w kapilarze powtarza się aż do uzyskania dobrze ubitego słupka o wysokości ok. 2 mm. Tak napełnioną kapilarę przymocowuje się do termometru w ten sposób, żeby słupek substancji znalazł się na środku zbiornika rtęci termometru (rys. 115). Najprostszym sposobem przymocowywania kapilary do termometru w przyrządach, w których termometr wraz z kapilarą zanurzony jest bezpośrednio w cieczy, polega na przylepieniu rurki do termometru kropelką tej samej cieczy. W tych aparatach w których termometr nie jest bezpośrednio zanurzony w cieczy grzejnej, rurkę kapilarną łączy się z termometrem za pomocą drucika niklowego, srebrnego albo miedzianego. Należy przestrzec przed używaniem do tego celu gumki albo nitki. *Kauczuk i bawełna łatwo ulegają* w wyższych temperaturach rozkładowi i są najczęstszym powodem zanieczyszczania aparatu i przezroczystej cieczy grzejnej.

Rys. 115.



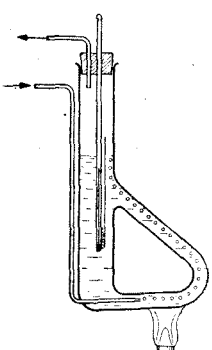
Rys. 116.

Podczas oznaczania temperatury topnienia szybkość ogrzewania odgrywa istotną rolę. Oznaczanie temperatury topnienia powinno wykonywać się tak, aby przyrost temperatury w pobliżu temperatury *topnienia wynosił najwyżej* 1^0 *na* minutę. W zwykłych szklanych aparatach szybkość przyrostu temperatury reguluje się wielkością płomienia. Elektryczne aparaty do oznaczania temperatury topnienia mają regulację przyrostu temperatury ciągłą albo skokami.

Najprostszy aparat do oznaczania temperatury topnienia przedstawia rys. 116a. Składa się on z kolby Kjeldahla wypełnionej przezroczystą cieczą grzejną. Termometr wraz z kapilarą umocowany jest w szyjce kolby

za pomocą wyciętego korka. Kolbę ogrzewa się nie świecącym płomieniem palnika.

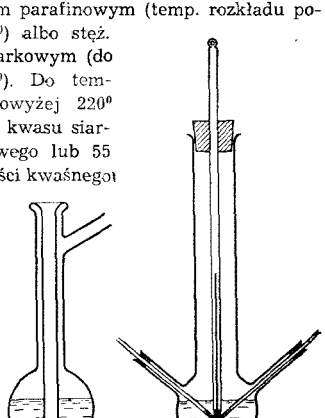
Prosty aparat do oznaczania temperatury topnienia wykonany ze zlewki z mieszadełkiem przedstawiono na rys. 116b. Inny często używany rodzaj aparatu pokazano na rys. 117. Termometr z kapilarą umieszczony jest w szerokiej rurce aparatu. Boczne odgałęzienie ogrzewa się palnikiem. Poprzez ciecz grzejną przepuszcza się z rurki kapilarnej powolny strumień powietrza.



Rys. 117.

Modyfikacją przyrządu przedstawionego na rys. 116a jest aparat pokazany na rys. 118. Termometr z kapilarą osadzony jest w nim w korku wewnątrz probówki i nie styka się bezpośrednio z cieczą grzejną.

Przyrządy do oznaczania temperatury topnienia wypełnione są najczęściej przezroczystym olejem parafinowym (temp. rozkładu powyżej 220°) albo stęż. kwasem siarkowym (do temp. 230°). Do temperatur powyżej 220° używa się mieszaniny 70 części stęż. kwasu siarkowego, 30 części siarczanu potasowego lub 55 części stęż. kwasu siarkowego i 45 części kwaśnego siarczanu potasowego. Mieszanina taka w temperaturze pokojowej ma postać gęstej cieczy i wytrzymuje temp. 350°.



Rys. 119.

Rys. 118.

Fakt, że temperatura topnienia związków zawierających ślady obcych domieszek jest zawsze niższa od temperatury topnienia czystej jednorodnej substancji, wyzyskuje się do identyfikacji związków. Jeżeli podczas syntezy otrzymuje się substancję, którą ze względu na przebieg syntezy oraz wyznaczoną doświadczalnie temperaturę topnienia uważa się za identyczną ze związkiem już znanym, to w prosty sposób identyczność tę można sprawdzić. W tym celu należy sporządzić mieszaninę otrzymanej substancji ze związkiem czystym i oznaczyć jej temperaturę topnienia. Pomiar należy prowa-

dzić równocześnie w trzech kapilarach napełnionych substancją badaną, czystym związkiem oraz ich mieszaniną. W przypadku zgodności oznaczonych temperatur topnienia ma się prawie na pewno do czynienia z identycznymi związkami. Próba ta zawodzi w przypadku związków izomorficznych. Dogodnym aparatem do wykonywania pomiaru tego rodzaju jest przyrząd przedstawiony na rys. 119.

Oznaczanie temperatury wrzenia. Najczęściej stosowaną metodą identyfikacji cieczy organicznych i oznaczania stopnia ich czystości jest oznaczanie temperatury wrzenia. W ścisłych badaniach fizykochemicznych do tego celu służą specjalne aparaty, tzw. ebuliometry wprowadzone przez Świętosławskiego. Opis ich działania i zastosowania znajdzie czytelnik w odpowiednich podręcznikach i monografiach fizykochemicznych. W preparatyce nie potrzebna jest na ogół tak wielka dokładność i wystarczają zwykłe aparaty destylacyjne.

W celu oznaczenia temperatury wrzenia ciecz destyluje się w zwykły sposób (rys. 126) stosując odpowiednią łaźnię, aby uniknąć przegrzewania się cieczy oraz sprawdzony, dokładny termometr.

Temperatura wrzenia czystych substancji jest ostra, więc zaobserwowana różnica temperatur od pierwszej do ostatniej kropli destylatu nie powinna przekraczać 0,5°. Temperatura wrzenia w szerokich granicach dowodzi obecności domieszek. Pomiar nie jest zbyt dokładny, ponieważ trudno uniknąć przegrzania cieczy, błędów wynikających z ochładzania się szyi kolby itp., w zupełności jednak wystarcza do celów preperatywnych. Przy oznaczeniu temperatury wrzenia cieczy należy pamiętać o poprawce na wystający słup rtęci, zwłaszcza dla cieczy wysokowrzących (100—350°) i odchyleniu ciśnienia od normalnego.

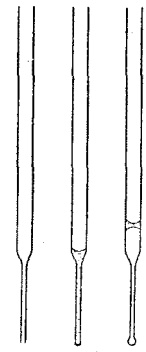
Rys. 120.

Mikrometody oznaczania temperatury wrzenia substancji organicznych

Metoda Siwołobowa. Badaną ciecz w ilości 0,25—0,5 ml wlewa się do rurki o długości 100 mm i średnicy 4—5 mm. Do tej rurki wprowadza się niezatopionym końcem kapilarę stosowaną do oznaczania temperatury topnienia o długości ok. 100 ml. Obie kapilary przymocowuje się do termometru w sposób podany na rys. 120. Termometr umieszcza się w przyrządzie do oznaczania temperatury topnienia. Podczas powolnego stopniowego ogrzewania obserwuje się z początku słabe, a w pewnej chwili gwałtowne wydzielanie się pęcherzyków pary z węższej rurki kapilarnej. Temperaturę, w której zaczyna się gwałtowne wydzielanie się pęcherzyków uważa się za temperaturę wrzenia badanej cieczy. Błędy tego po-

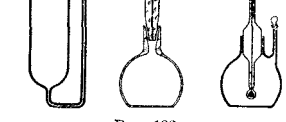
miaru mogą dochodzić do 5°. Pomiar ten nadaje się jedynie do celów orientacyjnych.

Metoda Emicha. Metoda ta polega na obserwowaniu w specjalnej kapilarze (rys. 121) kropli cieczy w aparacie do oznaczania temperatury topnienia. Jeden koniec kapilarnej rurki o przekroju 1 mm i długości 100 mm zwęża się znacznie na przestrzeni około 2 mm i zanurza się ją cieńszym końcem w badanej cieczy (rys. 121a). Na skutek włoskowatości ciecz wznosi się w rurce kapilarnej. Tak napełnioną rurkę zatapia się bardzo ostrożnie w ten sposób, aby się utworzył mały pęcherzyk (rys. 121b). Po przymocowaniu kapilary do termometru umieszcza się go w aparacie do oznaczania temperatury topnienia i powoli ogrzewa. Temperaturę odczytaną w chwili gwałtownego rozszerzenia się pęcherzyka powietrza (rys. 121 c) uważa się praktycznie za temperaturę wrzenia badanej cieczy. Pomiar ten podobnie jak i pomiar poprzedni ma tylko charakter orientacyjny. Zarówno w pierwszym i jak i w drugim sposobie dokładność pomiaru zależy od bardzo powolnego ogrzewania.

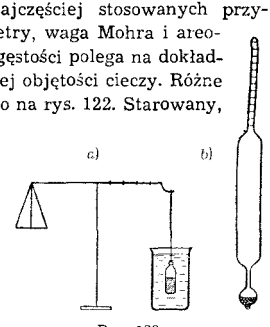


Rys. 121.

Oznaczanie gęstości związków ciekłych. Pomiar gęstości cieczy polega na dokładnym określeniu stosunku masy do objętości. Do najczęściej stosowanych przyrządów do pomiaru gęstości należą piknometry, waga Mohra i areometry. Piknometryczna metoda oznaczania gęstości polega na dokładnym odważeniu na wadze analitycznej znanej objętości cieczy. Różne typy używanych piknometrów przedstawiono na rys. 122. Starowany,



Rys. 122.



Rys. 123.

suchy piknometr należy dokładnie wypełnić badaną cieczą i określić masę cieczy przez powtórne zważenie piknometru wraz z cieczą. Pomiar należy prowadzić w tej samej temperaturze. Objętość oznacza się przez dokładne zważenie pustego oraz wypełnionego wodą piknometru w tej samej temperaturze.

Na podstawie obliczonego stosunku masy do objętości określa się szukaną gęstość badanej cieczy w danej temperaturze.

Zasada działania tzw. wagi Mohra (rys. 123a) polega na wykorzystaniu prawa Archimedesa. Pomiar prowadzi się metodą porównawczą określając gęstość badanej substancji w stosunku do gęstości wody destylowanej lub innej wzorcowej substancji.

Na tej samej zasadzie opiera się pomiar gęstości za pomocą areometru (rys 123b). Gotowe komplety areometrów wycechowane w określonej temperaturze znajduje się w handlu. Suchy areometr zanurza się swobodnie w badanej cieczy o temperaturze podanej na areometrze i gęstość odczytuje się bezpośrednio na skali areometru.

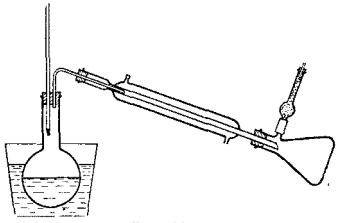
Oznaczenie innych stałych fizycznych. Sposób wykonywania oznaczeń opisany jest w podręcznikach do ćwiczeń z chemii fizycznej.

II B. PRAKTYCZNE WYKONANIE RÓŻNYCH RODZAJÓW DESTYLACJI

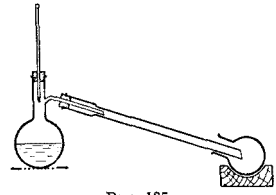
Opracował M. Bukała i J. Majewski

DESTYLACJA POD CIŚNIENIEM ATMOSFERYCZNYM

Destylację pod ciśnieniem atmosferycznym przeprowadza się w typowych urządzeniach przedstawionych na rys. 124, 125, 126, 127, 128. Podczas destylacji następuje przejście cieczy w stan pary, a następnie skroplenie się pary. Zasadnicze elementy urządzenia przedstawiono na rys.



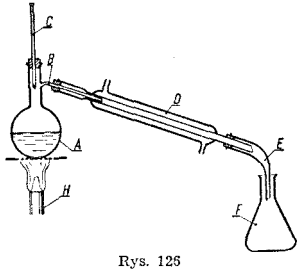
Rys. 124.



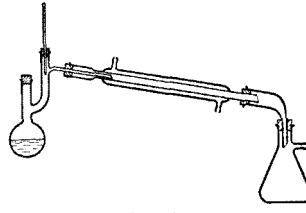
Rys. 125.

126, są to: kolba destylacyjna *A* z rurką boczną *B*, termometr *C*, chłodnica Liebiga *D*, przedłużacz *E*, odbieralnik *F*, palnik gazowy *H*.

Wielkość kolby destylacyjnej zależy od objętości cieczy destylowanej i temperatury destylacji. Ciecz w temperaturze wrzenia powinna zaj-



Rys. 126



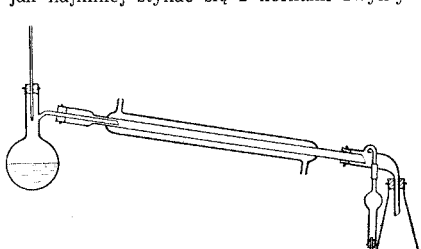
Rys. 127.

mować najwyżej $^2/_3$ objętości kolby, większe napełnienie może spowodować przerzucenie cieczy do odbieralnika. Kolba nie powinna być zbyt duża, gdyż wtedy dość dużo cieczy pozostaje w kolbie wskutek skroplenia się par wypełniających kolbę oraz spłynięcia cieczy ze ścian. Odnosi

się to szczególnie do substancji wysokowrzących. Zależnie od temperatury wrzenia cieczy należy dobrać kolbę o odpowiednio umieszczonej rurce bocznej. Jeżeli temperatura wrzenia jest wysoka, to rurka boczna powinna być umieszczona jak najniżej. Izolowanie szyi kolby, np. sznurem azbestowym, zapobiega stratom cieplnym i przyśpiesza szybkość destylacji.

Jeżeli substancja rozkłada się w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym należy ją destylować pod ciśnieniem zmniejszonym lub z parą wodną.

Rurka boczna *B* musi dochodzić aż do części chłodnicy chłodzonej wodą. Destylat powinien jak najmniej stykać się z korkami zwykłymi lub gumowymi w celu uniknięcia zanieczyszczenia substancji. Termometr *C* osadzony centrycznie w korku umieszcza się w szyjce kolby na takiej wysokości, aby zbiornik z rtęcią znajdował się poniżej wlotu pary do rurki bocznej oraz aby para omywała go dokładnie, a wskazania termometru były właściwe. Brak kropel cieczy na ściankach zbiornika rtęci dowodzi, że para uległa przegrzaniu w kolbie i odczytana temperatura wrzenia nie jest prawdziwa.



Rys. 128.

Kolbę destylacyjną ogrzewa się bezpośrednio palnikiem gazowym na siatce z azbestem lub na krytej kuchence elektrycznej, albo pośrednio — na łaźni wodnej, parowej, powietrznej, olejowej lub metalowej (patrz rozdz. Sprzęt i czynności laboratoryjne. Ogrzewanie). Ze względu na bezpieczeństwo pracy z palnymi rozpuszczalnikami dogodne jest użycie krytych grzejników elektrycznych, które można regulować; wadą ich jest jednak duża pojemność cieplna, trudność dokładnej regulacji, stosunkowo mały kontakt powierzchni grzejnej z kolbą.

Za granicą używa się często tzw. płaszczy grzejnych wykonanych z odpowiedniej podwójnej tkaniny; między jej warstwami znajduje się oporowa spirala grzejna w izolacji azbestowej. Kształt oraz wielkości płaszczy grzejnych są różne w zależności od ogrzewanego naczynia. Płaszcz taki zapewnia równomierne ogrzewanie ścianek naczynia, pozwala na dokładniejsze oddestylowanie cieczy, lecz uniemożliwia obserwację przebiegu destylacji.

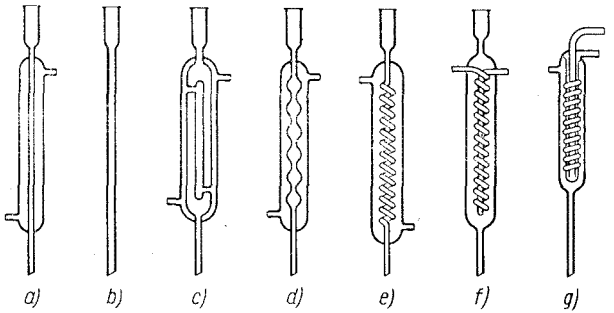
W praktyce laboratoryjnej najczęściej stosuje się ogrzewanie pośrednie — na łaźni. Zapewnia to równomierne ogrzewanie, nie powoduje przegrzania i związanych z tym zakłóceń wrzenia cieczy. Łaźni używa się zawsze w przypadku destylowania układów dwufazowych.

Środki zapobiegające przegrzewaniu się cieczy. Podczas destylacji występuje często zjawisko przegrzania się cieczy połączone z gwałtownym wrzeniem kończącym się przeważnie przerzuceniem cieczy do odbieralnika. Zapobiega się temu używając środków ułatwiających wrzenie, jak np. okruchów porowatej porcelany, pumeksu lub waty szklanej, które zapewniają spokojne wrzenie. Ujemną stroną użycia pumeksu lub porcelany jest rozdrabnianie się ich w czasie wrzenia, co powoduje zanieczyszczenie substancji pozostałej w kolbie. W czasie długotrwałego wrzenia, np. ogrzewania pod chłodnicą zwrotną, zaadsorbowane na pumeksie pęcherzyki powietrza wyczerpują się i ciecz zaczyna wrzeć nieregularnie, wtedy należy dodać kilka świeżych kawałków pumeksu lub porcelany. Skuteczne jest również użycie kapilary szklanej zatopionej na jednym końcu. Długość jej może być różna, czasem dochodzi nawet do wysokości szyi kolby, co ułatwia wyjęcie jej z kolby. Kapilarę umieszcza się pionowo, zatopionym końcem zwróconym do góry; krótkie kapilary wrzuca się na dno kolbki. Kapilara stanowi zbiornik powietrza, które w czasie wrzenia cieczy zostaje usunięte z rurki w postaci małych pęcherzyków będących zaczątkiem wrzenia. Po pewnym czasie kapilara wypełnia się całkowicie parą cieczy i przestaje działać, a ciecz zaczyna się przegrzewać, co objawia się nieciągłym, okresowym gwałtownym wrzeniem.

Przed powtórnym dodaniem środka ułatwiającego wrzenie ciecz należy ochłodzić poniżej temperatury wrzenia w celu uniknięcia gwałtownego wrzenia. Kolbę, zawierającą na dnie warstwę substancji stałej należy ogrzewać ostrożnie i tylko na łaźni; ogrzewanie kolby na siatce z azbestem, za pomocą palnika gazowego lub na płytce elektrycznej powoduje miejscowe przegrzanie powstałej cieczy oraz gwałtowne wrzenie, co może doprowadzić do pęknięcia kolby. Zasadą ogólnie przyjętą jest najpierw stopić substancję na łaźni, np. olejowej, często mieszając, a następnie po wrzuceniu środka ułatwiającego wrzenie destylować ciecz również z łaźni.

Chłodnice (rys. 129a, b, c, d, e, f, g). Chłodnica ochładza parę wrzącej cieczy, przeprowadza parę nasyconą w parę przesyconą, a więc powoduje skroplenie się pary i przejście jej w stan ciekły lub stały. Najczęściej używa się chłodnicy Liebiga (rys. 129a) składającej się z długiej rury szklanej, przez którą przechodzi para cieczy i płaszcza wodnego. Długość chłodnicy dostosowuje się do temperatury wrzenia i ilości destylowanej cieczy. Użycie zbyt długiej chłodnicy powoduje za duże straty destylatu. Zbyt krótka chłodnica ogranicza szybkość destylacji.

Substancje ciekłe mają różne ciepła parowania (kondensacji), wskutek czego jednakowa ilość środka chłodzącego przepływającego na jednostkę czasu skrapla różne ilości par tych substancji. Spośród typowych rozpuszczalników woda ma największe ciepło parowania (540 cal/g).



Rys. 129.

Rozpuszczalnik	Temperatura wrzenia w °C	Ciepło parowania w cal/g	Ilość skraplającej się substancji w g/min
Eter etylowy	34,8	84,5	64
Chloroform	61,2	61,2	88,5
Aceton	56,3	125,3	43,2
Benzen	80	94,9	56,8
Alkohol metylowy	64,7	262,0	20,7
Alkohol etylowy	78	216,4	25
Alkohol butylowy	117	138,0	39,2

W kolumnie 4 powyższego zestawienia podano ilości substancji skraplających się w tych samych warunkach chłodzenia, w których skrapla się 10 g pary wodnej na minutę.

Ciecze o temperaturze wrzenia powyżej 150° destyluje się używając tylko chłodnicy powietrznej (rys. 129b), natomiast destylując ciecze niskowrzące, jak eter, należy używać wydajnej chłodnicy np. podwójnej chłodzonej wodą z lodem (rys. 129c).

Oprócz chłodnicy Liebiga używa się innych typów chłodnic. Dużą powierzchnię chłodzącą ma chłodnica kulkowa (rys. 129d) oraz chłodnica z wewnętrzną spiralą chłodzącą (rys. 129f), której używa się przeważnie do ogrzewania cieczy niskowrzących pod chłodnicą zwrotną. Bardzo sku-

teczna jest chłodnica o podwójnym płaszczu chłodzącym (rys. 129c), lecz ze względu na trudność oczyszczenia oraz wysoką cenę używa się jej rzadko.

Par substancji stałych w temperaturze pokojowej nie należy ochładzać do temperatury krzepnięcia; chłodnicę można okresowo ogrzewać strumieniem ciepłej wody lub owinąć ją drutem oporowym w postaci spirali, której ogrzewanie reguluje się za pomocą opornicy suwakowej.

Ciecze wrzące w granicach temp. 200—300° destyluje się bez użycia chłodnicy, do tego celu wystarcza dłuższa rurka boczna kolby destylacyjnej zastępująca chłodnicę powietrzną.

Odbieralniki. Destylat spływa z chłodnicy przez przedłużacz do odbieralnika, którym jest przeważnie kolba stożkowa lub kulista. W przypadku destylacji substancji łatwo palnych, niskowrzących, szkodliwych dla zdrowia oraz rozkładających się pod wpływem wilgoci lub powietrza (tlenu) odbieralnik musi być odpowiednio zabezpieczony.

Substancje łatwo palne i niskowrzące zbiera się do odbieralnika za pośrednictwem umocowanego w korku przedłużacza z boczną rurką, którą odprowadza się w bezpieczne miejsce niecałkowicie skroplone gazy. W celu dokładnego skroplenia par odbieralnik umieszcza się w naczyniu z lodem i wodą.

Podobnie postępuje się z cieczami szkodliwymi dla zdrowia. W pewnych przypadkach na boczną rurkę przedłużacza nakłada się rurkę ze środkiem absorpcyjnym wiążącym szkodliwe pary, np. wodorotlenkiem sodowym do wiązania par bromowodoru i cyjanowodoru. Celowe jest umieszczenie całej aparatury pod dobrym wyciągiem i przestrzeganie stosowania odpowiednich środków bezpieczeństwa (okularów ochronnych, maski przeciwgazowej, rękawic gumowych, płaszcza gumowego itp.).

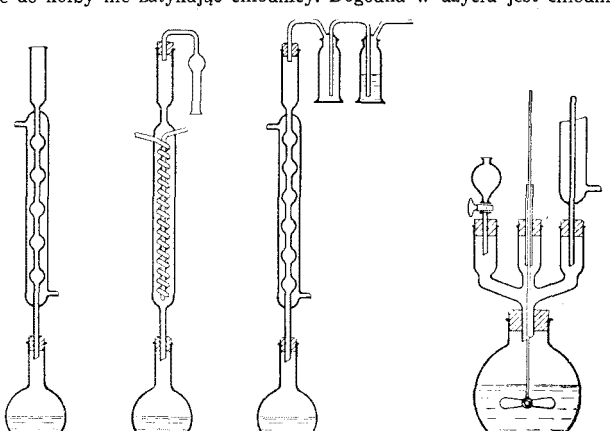
Substancje, które rozkładają się pod wpływem wilgoci, zabezpiecza się nakładając na boczną rurkę przedłużacza rurkę napełnioną substancją pochłaniającą wodę (bezw. chlorkiem wapniowym, wapnem sodowanym). W przypadku substancji łatwo utleniających się odbieralnik należy zabezpieczać płuczką z roztworem związków wiążących tlen, np. pirogalolu; ponadto należy destylować w atmosferze beztlenowej, np. w atmosferze azotu lub dwutlenku węgla.

OGRZEWANIE CIECZY POD CHŁODNICĄ ZWROTNĄ

Często stosowaną czynnością jest ogrzewanie cieczy do wrzenia pod chłodnicą ustawioną pionowo (rys. 130a), która zawraca skroplone pary do kolby. Często ogrzewa się w temperaturze wrzenia substancje reagujące ze sobą przez wiele godzin, ażeby mogła nastąpić pożądana reak-

cja. Ogrzewanie takie przeprowadza się w urządzeniach przedstawionych na rys. 130.

Urządzenie uwidocznione na rys. 130a, c składa się z kolby kulistej zamkniętej korkiem, w którym osadzona jest chłodnica kulkowa. Chłodnica powinna mieć odpowiedni przekrój, aby kondensat mógł łatwo spływać do kolby nie zatykając chłodnicy. Dogodna w użyciu jest chłodnica



Rys. 130.

z wewnętrzną spiralą chłodzącą (rys. 130b), która w przypadku zbyt gwałtownej reakcji lub za szybkiej destylacji pozwala powstałym parom swobodnie ujść na zewnątrz nie powodując wyrzucenia cieczy z chłodnicy lub pęknięcia kolby.

Długotrwałe ogrzewanie może spowodować zanieczyszczenie substancji produktami rozkładu korka, dlatego w miarę możliwości czynność tę należy wykonywać w aparaturze ze szlifami znormalizowanymi. Jeżeli ogrzewana substancja rozkłada się pod wpływem wilgoci, na górny koniec chłodnicy należy założyć rurkę napełnioną substancją pochłaniającą wodę (rys. 130b). Rurki nie należy osadzać w pozycji pionowej, aby nawet ślady substancji zawartej w rurce nie przedostały się do chłodnicy.

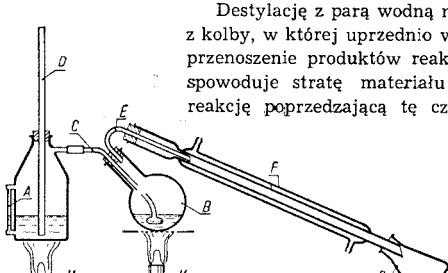
Wydzielające się podczas reakcji gazy szkodliwe dla zdrowia (np. HCN, HBr, HCl, SO_2) absorbuje się w odpowiednim roztworze (np. wodorotlenku sodowego) umieszczonym w płuczce (rys. 130c). Niekiedy

ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną należy prowadzić z jednoczesnym wkraplaniem cieczy do kolby oraz mieszaniem; w takim przypadku używa się kolb z trzema szyjami albo dwu- lub trójramiennych nasadek (rys. 130d), w których umieszcza się wkraplacz, chłodnicę zwrotną, mieszadło itp.

DESTYLACJA Z PARĄ WODNĄ

Destylację z parą wodną stosuje się do substancji lotnych z parą wodną w przypadkach, gdy zawodzą inne sposoby oczyszczania jak destylacja, krystalizacja lub ekstrakcja:

1. do rozdzielania mieszanin związków, z których jeden lub część jest lotna z parą wodną,
2. do oczyszczania związków z substancji smolistych,
3. jeżeli pozwala ona na dokładniejsze oddzielenie substancji lotnych niż destylacja pod ciśnieniem zmniejszonym.



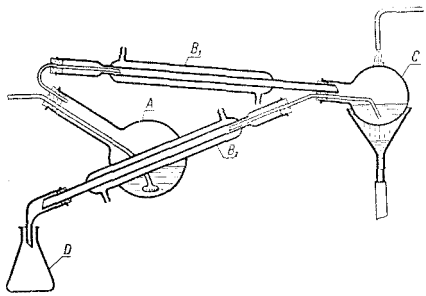
Rys. 131.

Destylację z parą wodną najlepiej przeprowadzać z kolby, w której uprzednio wykonano reakcję, gdyż przenoszenie produktów reakcji do innego naczynia spowoduje stratę materiału oraz czasu. Dlatego reakcję poprzedzającą tę czynność należy prowadzić w takiej kolbie, która nadaje się do destylacji z parą wodną (kolba kulista z długą szyją). Typowy zestaw aparatury do destylacji z parą wodną przedstawiono na rys. 131.

Aparatura składa się: z metalowego kociołka zaopatrzonego w wodowskaz *A*, poj. ok. 2 l, w którym wywiązuje się parę wodną. Kociołek połączony jest rurką gumową z kolbą *B*, w której umieszcza się substancję. Destylujące pary skraplają się w chłodnicy *F* i spływają do odbieralnika *G*. Połączenie *C* kociołka z kolbą oraz połączenie *E* kolby z chłodnicą wykonane są z rurek szklanych podobnie jak na rys. 131. Kociołek zaopatrzony jest w długą (ok. 1 m) rurkę szklaną *D* dochodzącą do dna; rurka ta stanowi zabezpieczenie w razie zatkania się przewodu *E*. Kociołek ogrzewa się za pomocą palnika gazowego *H*. Aby ilość cieczy w kolbie destylacyjnej zanadto nie zwiększała się w czasie destylacji, ogrzewa się ją małym płomieniem palnika *K*. Zakończenie rurki *C* bełkotką z licznymi małymi otworkami jest udoskonaleniem przyrządu.

W pracach analitycznych używa się również aparatury, w której wszystkie połączenia są szlifowe.

Destylacja dużych objętości cieczy o małej prężności par wymaga zużycia dużej ilości pary wodnej. W celu uzyskania całkowitego skroplenia uchodzących par często nie wystarcza jedna chłodnica. Lepiej więc użyć chłodnicy o podwójnej powierzchni chłodzenia lub zastosować stopniowe ochładzanie par (rys. 132). Przyrząd składa się z dużej kolby A poj. ok. 2—3 l, chłodnicy B_1 oraz odbieralnika pośredniego C — kolby o pojemności ok. 1 l, którą umieszcza się w dużym lejku szklanym pod strumieniem zimnej wody. Nie skroplone pary wypychają kondensat z kolby C przez wygiętą rurkę do chłodnicy B_2, z której ciecz spływa poprzez przedłużacz do odpowiedniej wielkości odbieralnika D.

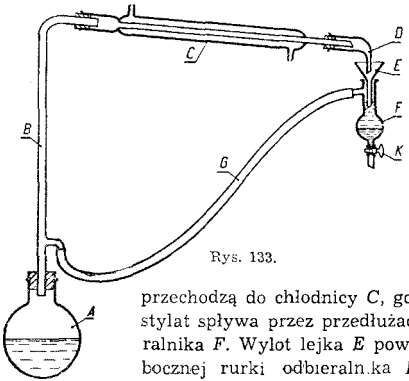


Rys. 132.

Wykonanie destylacji z parą wodną. W metalowym kociołku (rys. 131) ogrzewa się wodę do wrzenia. W kolbie B umieszcza się substancję przeznaczoną do destylacji oraz małą ilość wody, następnie w kolbie osadza się korek z rurkami C oraz E i przywiązuje go sznurkiem lub drutem zabezpieczając w ten sposób przed wyskoczeniem z szyi kolby podczas destylacji. Zawartość kolby należy ogrzać prawie do wrzenia. Początkowo para skrapla się, a gdy prężność par mieszaniny osiągnie wartość ciśnienia otaczającego (patrz część teoretyczna), rozpoczyna się wrzenie cieczy. Uchodzące pary skraplają się w chłodnicy F i spływają do odbieralnika G. Wskutek zachodzących strat cieplnych powoli wzrasta objętość cieczy w kolbie. Ażeby temu zapobiec, kolbę wraz z szyją należy izolować, np. sznurem azbestowym, suchą ścierką, ligniną itp. oraz ogrzewać małym płomykiem. W przypadku gdyby z chłodnicy uchodziły nie skroplone pary destylatu, należy zmniejszyć szybkość destylacji przez zmniejszenie dopływu pary lub zwiększyć przepływ wody w chłodnicy. Przeważnie podczas destylacji substancji stałych następuje krzepnięcie ich w chłodnicy. Wtedy wyłącza się dopływ wody chłodzącej, a gdy to nie pomoże, wówczas przygotowanym uprzednio prętem szklanym usuwa się „korek", wodę zaś w chłodnicy przepuszcza się okresowo. W takich chwilach musi działać niezawodnie rurka manometryczna umie-

szczona w kociołku parowym, zabezpieczająca przed wzrostem ciśnienia w kolbie, które mogłoby spowodować wypadek.

Urządzenie do ciągłej destylacji z parą wodną. Destylacja cieczy cięższej od wody. Na rys. 133 przedstawiono proste urządzenie do ciągłej destylacji z parą wodną cieczy o ciężarze właściwym większym od wody, przy czym ogrzewana palnikiem gazowym kolba *A* zastępuje kociołek do wytwarzania pary wodnej. W kolbie *A* umieszcza się substancję wraz z wodą. Powstałe pary przez dobrze izolowaną pionową rurę *B* przechodzą do chłodnicy *C*, gdzie ulegają skropleniu. Destylat spływa przez przedłużacz *D* oraz lejek *E* do odbieralnika *F*. Wylot lejka *E* powinien znajdować się poniżej bocznej rurki odbieralnika *F* rozdzielającego warstwy destylatu. Odbieralnik u dołu zaopatrzony jest w kran *K* do okresowego usuwania warstwy dolnej destylatu. Górną warstwę kondensatu stanowi woda, która z odbieralnika *F* przez rurkę gumową *G* powraca stale do kolby *A*. Niekiedy w przewodzie *G* gromadzi się powietrze i utrudnia ciągłe spływanie wody do kolby *A*, wówczas: — aby usunąć to niedomaganie — należy kilkakrotnie potrząsnąć rurką *G*.

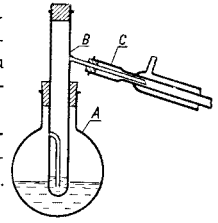


Rys. 133.

Destylacja cieczy lżejszych od wody. Destylację z parą wodną cieczy lżejszych od wody można wykonać również w urządzeniu przedstawionym na rys. 133. W tym przypadku rurkę gumową *G* łączy się z wylotem kranu *K;* przez odpowiednie nastawienie kranu można w sposób ciągły zawracać warstwę dolną do kolby *A*. Ciecz stanowiąca górną warstwę spływa do naczynia podstawionego pod rurkę boczną odbieralnika *F*. Ujemną stroną urządzenia jest konieczność stałej kontroli rozdzielania się warstw kondensatu i częste nastawianie kranu ze względu na zmiany szybkości destylacji.

Destylacja z parą wodną małych ilości substancji. Małe ilości substancji destyluje się dogodnie z przyrządu przedstawionego na rys. 134, który składa się z kulistej kolby *A* poj. 250—500 ml i wkładki destylacyjnej *B*. Wkładka *B* jest probówką, poj. 25—50 ml, z przylutowanymi dwiema rurkami: jedną na wysokości 1/3 probówki, prowadzącą do wnętrza i drugą na wysokości 2/3 probówki, o większym przekroju i długości

około 10 cm. Przez drugą rurkę pary uchodzą do chłodnicy wodnej *C*. We wkładce *B* umieszcza się substancję, zamyka korkiem i umocowuje w kolbie *A* napełnionej do połowy wodą. Wodę w kolbie *A* ogrzewa się ostrożnie do wrzenia, a tworząca się para wodna przez dolną rurkę przedostaje się do probówki. Dzięki umieszczeniu probówki w atmosferze pary wodnej objętość cieczy nie zwiększa się podczas destylacji.

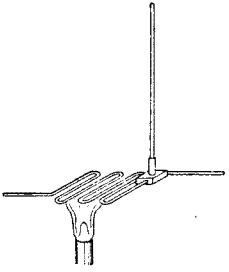


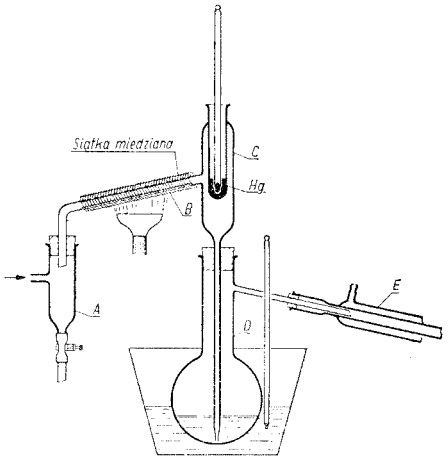
Rys. 134.

Destylacja z przegrzaną parą wodną. Destylację z przegrzaną parą wodną stosuje się do substancji o wysokiej temperaturze wrzenia, tzn. o małej prężności pary w temp. 100°.

Parę wodną przegrzewa się łatwo w tzw. przegrzewaczach (rys. 135).

Najprostszy przegrzewacz stanowi wężownica miedziana. Inny typ przedstawia prostopadłościan metalowy posiadający zygzakowaty kanał, przez który przechodzi para. Przegrzewacz ogrzewa się palnikiem gazowym. Dogodne w użyciu jest urządzenie Mortona (rys. 136), wykonane ze szkła trudno topliwego; składa się ono z wygiętej rurki *B* o średnicy wewnętrznej ok. 10 mm, owiniętej


Rys. 135.



Rys. 136.

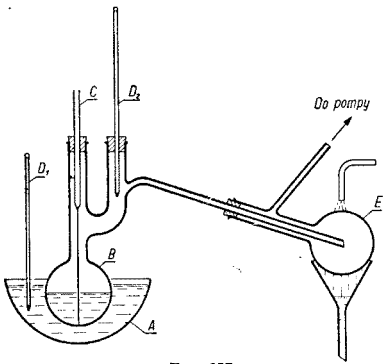
siatką miedzianą, którą ogrzewa się palnikiem motylkowym. W części *C* umieszcza się termometr. Para wodna przed wejściem z kociołka do rurki *B* przechodzi przez urządzenie odwadniające *A*. Przegrzana para

przechodzi do kolby destylacyjnej *D* zanurzonej w łaźni olejowej o temperaturze zbliżonej do temperatury przegrzanej pary. Pary destylatu skraplają się w chłodnicy *E*. Odległość pomiędzy przegrzewaczem a kolbą destylacyjną powinna być jak najmniejsza.

DESTYLACJA POD CIŚNIENIEM ZMNIEJSZONYM

Pewnych substancji nie można destylować pod ciśnieniem zwykłym z powodu częściowego lub całkowitego ich rozkładu w temperaturze wrzenia. Destylacja takich substancji jest możliwa wówczas, gdy obniży się ciśnienie w kolbie destylacyjnej o tyle, że temperatura wrzenia będzie niższa od temperatury rozkładu. Destylację pod ciśnieniem zmniejszonym przeprowadza się zwykle pod ciśnieniem od 50 do 1 mm Hg. W pewnych przypadkach stosuje się ciśnienie mniejsze od 1 mm, czasem rzędu 0,001 mm Hg, a nawet jeszcze mniejsze, jak np. podczas destylacji „wysokopróżniowej" i cząsteczkowej.

Aparatury do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem są w zasadzie podobne do opisanych urządzeń destylacyjnych pod ciśnieniem zwykłym z pewnymi jednak dodatkami. Aparatura do destylacji tego rodzaju (rys. 137) składa się z następujących części: 1) urządzenia do ogrzewania kolby destylacyjnej, 2) chłodnicy, 3) urządzenia do zmiany odbieralników, 4) pompy próżniowej, 5) urządzenia do pomiaru i kontroli ciśnienia.

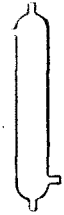


Rys. 137.

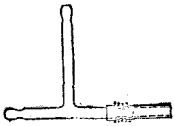
Destylację prowadzi się w kolbie Claisena *B*, którą ogrzewa się na łaźni *A*, aby zapewnić równomierne ogrzewanie. W środkowej szyi kolby umieszcza się korek gumowy z rurką kapilarną dochodzącą prawie do dna kolby (1—2 mm od dna). Ilość powietrza wchodzącego przez kapilarę do wnętrza kolby można regulować za pomocą ściskacza i kawałka grubościennej rurki gumowej osadzonej na rurce z kapilarą. Kapilarę wykonuje się z grubościennej rurki szklanej. Przechodzące przez kapilarę małe pęcherzyki powietrza lub gazu obojętnego, np. CO_2 lub N_2, zapewniają równomierne wrzenie cieczy. Po włączeniu kolby do pompy próżniowej przez ciecz powinny

przechodzić bardzo małe pęcherzyki gazu; w ten sposób można sprawdzić, czy kapilara jest odpowiednia. Nieodpowiednia kapilara niezmiernie utrudnia destylację.

W bocznej szyi kolby umieszcza się w korku gumowym termometr D_2. Kolbę ogrzewa się zwykle na łaźni olejowej (dla cieczy wrzących do temp. 180°) lub metalowej. Temperaturę łaźni kontroluje się za pomocą termometru D_1. Boczną rurkę kolby łączy się z odpowiedniego rozmiaru kolbą destylacyjną *E* jako odbieralnikiem. Substancje o temp. wrzenia ok. 150° skrapla się wprost w odbieralniku przez ochłodzenie go strumieniem zimnej wody. Ciecze wrzące w granicach 150—200° nie wymagają chłodzenia wodą bieżącą, lecz wystarcza zmieniać ją okresowo. Podczas destylacji substancji bardziej lotnych, o *tw.* do 150°, konieczne jest stosowanie płaszcza (rys. 138), który wraz z rurką boczną kolby tworzy chłodnicę wodną. Odbieralnik *E* łączy się za pomocą grubościennej rurki gumowej z manometrem i pompą. Sprawne działanie aparatury zależy od jej szczelności. Do wszelkich połączeń części aparatury stosuje się grubościenną rurkę gumową o grubości ścianki co najmniej 6 mm oraz korki gumowe. Lepsza jest aparatura ze szlifami zapobiegającymi zanieczyszczeniu destylatu.


Rys. 138.

Rurki gumowe mające służyć do destylacji pod bardzo małym ciśnieniem przed użyciem należy oczyścić z warstwy nalotu wewnątrz przewodu przez 10-minutowe gotowanie w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodowego lub kwasu octowego. Wygotowane rurki płucze się dokładnie w strumieniu wody i suszy przedmuchując lub ssąc przez nie powietrze (załączyć do pompy wodnej). Po wysuszeniu należy je przechowywać z dala od rozpuszczalników i olejów. Nakładanie rurek gumowych grubościennych wymaga oczyszczenia powierzchni, na którą nakłada się przewód, oraz posmarowania jej cienką warstewką gliceryny.


Rys. 139.

Końce rurek szklanych powinny mieć tzw. oliwki (rys. 139). Przewód gumowy nałożony na rurkę szklaną aparatur zmontowanych na dłuższy okres czasu można dla uszczelnienia owinąć drutem w miejscu połączenia i zalać specjalnym lakiem. Korki gumowe powinny wchodzić do otworu na głębokość $^1/_2$ do $^2/_3$ wysokości korka. Ponieważ korki gumowe są łatwo atakowane przez pary substancji organicznych, w pewnych przypadkach należy je zastępować korkami z odpowiednio odpornych tworzyw syntetycznych (masy poliwinylowe, dupren itp.). Niekiedy można używać z dobrym wynikiem zwykłych korków, ewentualnie impregnowanych roztworem szkła wodnego lub parafiną. Impregnacja nie

może być powierzchniowa, lecz wszystkie pory korka powinny być zatkane substancją impregnującą.

Urządzenia do ogrzewania kolby destylacyjnej. Podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem kolbę destylacyjną ogrzewa się za pomocą odpowiedniej łaźni. Temperatura łaźni musi być kontrolowana i odpowiednio regulowana. Spokojną i regularną destylację zapewnia również ogrzewanie kolby za pomocą grzejnika elektrycznego umieszczonego w izolowanej obudowie, regulowanego opornicą suwakową.

Chłodzenie par destylatu. Niecałkowite skroplenie się par destylatu powoduje straty substancji destylowanej oraz zanieczyszcza olej w pompie próżniowej. Pary substancji absorbują się w oleju, co powoduje spadek jego lepkości oraz wzrost prężności par w aparaturze. W urządzeniu przedstawionym na rys. 137 odbieralnik *E* służył zarazem za chłodnicę oziębianą z zewnątrz zimną wodą. Sposób ten stosuje się tylko w przypadku, gdy prężność par destylatu jest mała. Ciecze o większej prężności par, czyli o niższej temperaturze wrzenia, należy skraplać w chłodnicy wodnej. Podczas destylacji małych ilości substancji stosuje się krótkie chłodnice wodne w postaci płaszcza nakładanego na boczną rurkę kolby Claisena (rys. 138).

Odbieralniki. Destylat spływa z chłodnicy przez przedłużacz próżniowy do odbieralnika, którym powinna być kolba kulista odpowiedniej wielkości. Destylat można także zbierać do grubościennej kolby ssawkowej. Przedłużacz łączy się z chłodnicą tak, aby destylat nie stykał się z korkiem (możliwość zanieczyszczenia destylatu). W celu zbierania kilku frakcji destylatu używa się przedłużacza dwu lub więcej drożnego z odpowiednią liczbą odbieralników. Najdogodniejszy w użyciu jest odbieralnik Perkina o 3 kranach pozwalający na zebranie dowolnej liczby frakcji (rys. 147F).

Tablica 7

Zależność prężności pary wodnej od temperatury

Temperatura wody w °C	Prężność pary wodnej w mm Hg	Temperatura wody w °C	Prężność pary wodnej w mm Hg
0	4,58	25	23,76
5	6,54	30	31,84
10	9,21	35	42,17
15	12,79	40	55,32
20	17,53	45	71,88
		50	92,51

Pompy, manometr (patrz rozdz. Sprzęt i czynności laboratoryjne. Pompy próżniowe. Manometry próżniowe). Zmniejszone ciśnienie dla celów laboratoryjnych otrzymuje się w aparaturze destylacyjnej za pomocą pompy wodnej lub olejowej. Najczęściej używa się pompy wodnej, która obniża ciśnienie do około 10 mm Hg w zależności od temperatury wody. W tabl. 7 przedstawiono zależność prężności pary wodnej od temperatury.

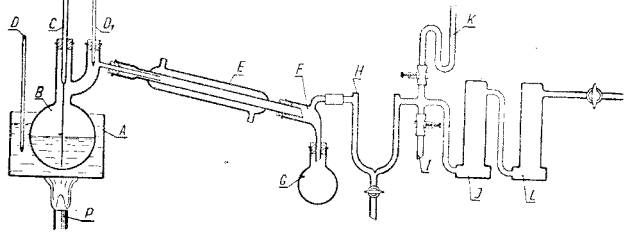
Użycie pompy wodnej nie wymaga dodatkowych urządzeń do pochłaniania par o własnościach korodujących metale i par rozcieńczających olej w pompie, koniecznych w razie użycia pompy olejowej. Aparaturę zabezpiecza się przed wtargnięciem wody z pompy do odbieralnika za pomocą kolby ssawkowej. Przed połączeniem pompy z kranem wodnym należy założyć ochronne sitko metalowe pomiędzy kranem wodnym a pompą, gdyż zanieczyszczenia pochodzące z instalacji wodociągowej (kawałki rdzy, piasek itd.) mogą zatykać dyszę pompy.

Większy spadek ciśnienia zapewniają próżniowe pompy olejowe; zależy on od budowy pompy oraz od gatunku oleju. Zwykle stosuje się rafinowany, wysokowrzący olej mineralny, który pozwala osiągnąć ciśnienie rzędu od 0,1 do 0,001 mm Hg. Zastosowanie olejów o małej prężności par, np. apiezonowego, silikonowego, ftalanu butylowego w pompach dyfuzyjnych wielostopniowych umożliwia obniżenie ciśnienia do 10^{-6} mm Hg, odpowiedniego do destylacji wysokopróżniowych lub cząsteczkowych. Między aparaturą a pompą należy umieścić stałe urządzenie zabezpieczające w postaci wież (rys. 140-J,L) wypełnionych kolejno wodorotlenkiem sodowym i węglem aktywnym. Ponadto tuż za odbieralnikiem umieszcza się naczynie Dewara (rys. 140-H) służące do całkowitego wymrożenia nie skroplonych par, tzw. „kieszeń". Naczynie Dewara napełnia się mieszaniną chłodzącą (lód + sól, stały dwutlenek węgla + eter, skroplone powietrze), u dołu posiada ono kranik, przez który można usunąć kondensat.

Pomiar ciśnienia. Ciśnienie, pod którym przebiega destylacja, mierzy się manometrem skróconym lub różnicowym włączonym do aparatury w sąsiedztwie odbieralnika, możliwie najbliżej termometru D_1, aby wskazania temperatury wrzenia były właściwe. Manometr zainstalowany w pobliżu pompy wykazuje zbyt niską wartość ciśnienia, użycie długich przewodów próżniowych o małym przekroju powoduje duży spadek ciśnienia w aparaturze. Podczas destylacji wysokość ciśnienia powinna być stała w celu utrzymania stałej szybkości destylacji (około 1—3 krople destylatu na sekundę). Nieszczelność aparatury i niecałkowite skroplenie par powoduje wzrost ciśnienia w aparaturze. Destylacja prowadzona pod ciśnieniem, jakie daje pompa wodna, nie wymaga regulacji, lecz tylko kontroli pracy pompy i szczelności instalacji.

Jeżeli w czasie destylacji nie osiąga się ciśnienia podanego w literaturze dla temperatury wrzenia danej substancji, to można w przybliżeniu przyjąć, że w granicach ciśnień 10—25 mm Hg różnica 1 mm Hg ciśnienia powoduje różnicę temperatury wrzenia o $\pm 1^0$. Gdy wskazana jest destylacja pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia, które daje pompa próżniowa, wtedy do aparatury należy stale wpuszczać małą ilość powietrza za pomocą kranu *I* (rys. 140).

Do utrzymania ustalonego ciśnienia i przeciwdziałania jego wahaniom służy duża kolba próżniowa z kranem regulacyjnym. Łatwo jest zmontować prostą automatyczną regulację ciśnienia, której działanie oparte jest na zmodyfikowanym manometrze. W manometrze tym, wypełnionym rtęcią lub elektrolitem (kwas siarkowy, ftalan butylowy z dodatkiem azotanu amylowego), są wtopione na odpowiednich wysokościach elektrody platynowe, które, w zależności od wysokości słupa cieczy w manometrze, tzn. od ciśnienia, zamykają lub otwierają obwód prądu cieczą manometryczną. Po-



Rys. 140.

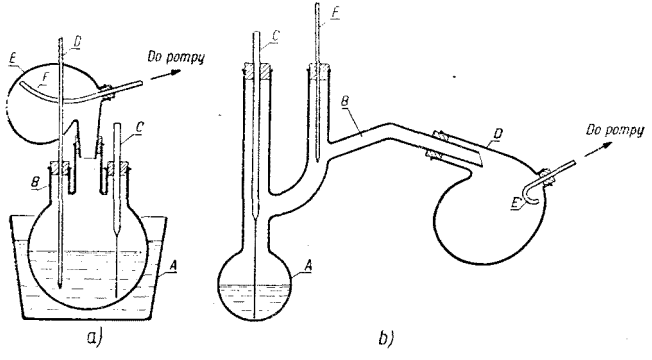
wstanie obwodu zamkniętego włącza lub wyłącza, w zależności od konstrukcji przekaźnika elektronowego, silnik pompy próżniowej. Szczegóły urządzeń zwanych monostatami można znaleźć w literaturze technicznej.

Wykonanie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Najpierw montuje się całość aparatury (wg rys. 140) biorąc odpowiedniej wielkości kolbę destylacyjną *B* i odbieralnik *G* połączony chłodnicą *E* za pomocą przedłużacza *F*. Kolbę zanurza się do $^2/_3$ objętości w łaźni olejowej *A*, ogrzanej palnikiem *P*. Następnie napełnia się kolbę substancją przeznaczoną do destylacji najwyżej do $^1/_2$ objętości i wkłada korek z kapilarą *C*. W celu sprawdzenia szczelności aparatury włącza się pompę. Jeżeli ciśnienie nie ustala się dostatecznie szybko, należy zbadać szczelność poszczególnych części aparatury. Pęcherzyki powietrza uchodzące z kapilary powinny być małe, a liczba ich nie powinna przekraczać kilku na sekundę. Po ustaleniu się ciśnienia w aparaturze zaczyna się ogrzewać łaźnię olejową *A*. Temperatura łaźni kontrolowana termometrem *D* nie powinna przekraczać temperatury wrzenia substancji więcej niż o 10—20° (termometr *D*). Z kolei otwiera się dopływ wody do chłodnicy *E*, w razie destylacji wysokopróżniowej naczynie wymrażające *H* napełnia się odpowiednią mieszaniną oziębiającą. Skoro substancja zacznie destylować,

reguluje się szybkość destylacji. W przypadku obfitego skraplania się cieczy na ściankach kolby *B* i zbyt wolnej destylacji kolbę izoluje się warstwą sznura azbestowego. Substancja powinna destylować z szybkością ok. 2—3 kropel na sekundę. Czysta substancja destyluje w małym przedziale temperatur: ok. 1—2°; w przypadku mieszaniny poszczególne jej składniki destylują kolejno, w zależności od ich temperatury wrzenia. Poszczególne frakcje zbiera się do osobnych odbieralników. Po ukończeniu destylacji palnik gasi się, następnie obniża łaźnię, ażeby kolba destylacyjna mogła szybko ostygnąć. Z kolei zamyka się kran manometru *K*. Jeżeli kapilara była regulowana ściskaczem, to należy go całkowicie zwolnić, ażeby pozostałość w kolbie nie weszła do kapilary. Otwierając kranik *J* powoli wpuszcza się powietrze do aparatury. Po wyrównaniu ciśnień odłącza się odbieralnik z destylatem, następnie demontuje częściowo aparaturę destylacyjną (kolba destylacyjna, chłodnica, odbieralnik), czyści ją i przygotowuje do następnej destylacji.

Destylacja substancji stałych pod zmniejszonym ciśnieniem

Niekiedy oczyszczanie substancji stałej od zanieczyszczeń smolistych, zabarwionych lub nielotnych, za pomocą krystalizacji wymaga użycia



Rys. 141.

kosztownych rozpuszczalników i wiele czasu; czynność tę można z dobrym wynikiem zastąpić destylacją pod zmniejszonym ciśnieniem..

Substancje stałe, o wysokiej temperaturze wrzenia można łatwo przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem w aparaturze przedstawionej na rys. 141a, która składa się z kolby z trzema szyjami *B*, poj.

500—1000 ml, w której umieszcza się substancję. W środkowym, szerszym otworze umieszcza się odbieralnik *E*, którym jest zwykła retorta poj. 150—200 ml, o skróconym odprowadzeniu. Boczny otwór kolby zamyka się korkiem z termometrem *D*, w drugim zaś otworze bocznym umieszcza się korek gumowy z rurką *C* zakończoną kapilarą. W tubusie retorty osadzona jest odpowiednio wygięta rurka *F* łącząca aparaturę z pompą próżniową. Po sprawdzeniu szczelności aparatury ogrzewa się kolbę za pomocą łaźni *A*, zanurzając ją w oleju powyżej poziomu cieczy w kolbie. Górną część kolby owija się warstwą izolacyjną w celu uniknięcia zatkania wylotu kolby. Po stopieniu substancji podgrzewa się łaźnię aż do rozpoczęcia destylacji.

Aparaturę używaną najczęściej do destylacji substancji stałych przedstawiono na rys. 141b. Składa się ona z kolby Claisena *A* z szeroką rurką boczną *B*, zaopatrzonej w termometr *F* i kapilarę *C*, oraz z odbieralnika *D*, którym jest retorta lub kolba kulista o szerokiej i krótkiej szyi z tubusem. W tubusie retorty znajduje się w korku gumowym rurka *E*, wygięta jak na rys. 141b, służąca do połączenia aparatury z pompą i manometrem. Kolbę destylacyjną ogrzewa się przeważnie bezpośrednio płomieniem palnika. Ogrzewanie należy rozpoczynać od góry szyi kolby i potem dopiero ogrzewać dolną część kolby. Jeżeli destylat ma tendencję do zakrzepnięcia w rurce bocznej *B*, należy podgrzewać ją od czasu do czasu.

Destylacja frakcyjna

Wiadomości ogólne. Rozdzielenie mieszaniny przez destylację jest tym trudniejsze, im bardziej zbliżone są temperatury wrzenia poszczególnych składników. Podczas destylacji mieszaniny dwuskładnikowej tworzącej roztwór prawdziwy otrzymuje się początkowo destylat bogatszy w składniki bardziej lotne, natomiast końcowa część destylatu jest wzbogacona w składniki mniej lotne. Jeżeli różnica temperatur wrzenia składników jest nieznaczna, to w celu rozdzielenia takiej mieszaniny należy destylat podzielić na kilka frakcji i kolejno oraz systematycznie frakcjonować je dalej. Lepiej jednak zastosować do destylacji takich mieszanin sprawną kolumnę destylacyjną.

Idealne frakcjonowanie daje szereg frakcji wrzących w bardzo wąskim przedziale temperatur, przy czym podział destylatu na składniki mieszaniny jest wyraźny. Podczas destylacji jednego składnika temperatura wrzenia jest stała, następnie wzrasta gwałtownie wskutek pojawienia się następnego składnika i znowu utrzymuje się na stałej wysokości odpowiadającej temperaturze wrzenia tego składnika. Podczas „skoku" temperatury nie powinna destylować frakcja przejściowa, tzn. mieszа-

nina dwu składników. W praktyce jednak, nawet podczas destylacji mieszanin, których składniki mają odległe od siebie temperatury wrzenia, otrzymuje się mniejsze lub większe ilości frakcji pośrednich. Ilość tych frakcji stanowi kryterium oceny zdolności frakcjonowania różnych kolumn; zadaniem sprawnej kolumny jest zmniejszenie do minimum frakcji pośrednich.

Każdą kolumnę cechuje tzw. pojemność operacyjna, tzn. określona ilość par i cieczy, które płyną w kolumnie przeciwprądowo nie powodując zalewania się kolumny cieczą. Narusza to równowagę w układzie ciecz — para, a tym samym uniemożliwia rozfrakcjonowanie mieszaniny. Sprawność kolumny określa się zdolnością frakcjonowania jednej sekcji kolumny. Jest ona stosunkiem efektu rozdzielającego jednej sekcji kolumny do obliczonej liczby półek teoretycznych potrzebnej do rozdzielenia mieszaniny wzorcowej.

Półka teoretyczna określa wysokość sekcji kolumny destylacyjnej, na której zachodzi równowaga układu ciecz — para, tzn. że pary dostające się na półkę mają ten sam skład, co ciecz ją opuszczająca, pary zaś uchodzące z półki są w równowadze z cieczą na nią spływającą. Liczby półek teoretycznych kolumny nie można obliczyć z rozmiarów kolumny, lecz jest ona właściwa danemu typowi kolumny destylacyjnej. Wartość tę można oznaczyć eksperymentalnie za pomocą mieszanin wzorcowych o określonym składzie, np. benzen + chlorek etylenu, heptan + + metylocykloheksan, czterochlorek węgla + benzen, których skład fazy ciekłej i parowej jest znany. Analizując jednocześnie skład destylatu oraz cieczy w kolbie destylacyjnej, np. metodą refraktometryczną, można na podstawie wykresów lub wzorów określić sprawność urządzenia frakcjonującego liczbą półek teoretycznych.

Zwykła rura szklana o średnicy 20 mm i wysokości ok. 1 m ma sprawność zaledwie jednej półki teoretycznej. Jeżeli zaś rurę tę zaopatrzy się odpowiednim wypełnieniem, to może ona osiągnąć sprawność nawet kilkudziesięciu półek teoretycznych. Kolumny laboratoryjne w przeciwieństwie do kolumn przemysłowych nie posiadają na ogół półek, lecz mają wypełnienia o dużej powierzchni, na których łatwo ustala się stan równowagi cieczy z parami.

Sprawność kolumn destylacyjnych jest zależna od następujących czynników:

1. Wielkość powierzchni zetknięcia cieczy z parami. Wielkość ta zależy od objętości kolumny oraz od rodzaju wypełnienia. Wypełnienie przeciwdziała prostoliniowemu przepływowi par i cieczy. Kolumny laboratoryjne w zależności od budowy można podzielić na trzy typy:

a. kolumny wypełnione, np. spiralkami jednozwojowymi Fenskego,

pierścieniami Raschiga, pierścieniami Lessinga z przegródką, „soczewkami" Stedmana itp.,

b. kolumny ze spiralą szklaną lub metalową, typu Widmera, Duftona, Lecky'ego-Ewella, Podbielniaka.

c. kolumny półkowe posiadające kapki, dzwonki, talerzyki; kolumny typu Bruuna, Younga i Thomasa.

Kolumny z wypełnieniem typu Stedmana lub jednozwojowymi spiralkami mają dużą sprawność, można je z powodzeniem stosować.

2. Stopniem deflegmacji (orosienia) nazywa się stosunek ilości cieczy zawracanej do cieczy odbieranej w jednostce czasu. Stopień rozdestylowania danej mieszaniny jest zależny od stopnia deflegmacji, który nie powinien być mniejszy niż 5. Rozfrakcjonowanie mieszanin, których temperatury wrzenia składników niewiele różnią się od siebie, wymaga stosowania dużego stopnia deflegmacji dochodzącego do wartości od 50 do 100. Im dokładniejsze rozdzielenie mieszaniny chcemy osiągnąć, tym większy stopień deflegmacji należy zastosować.

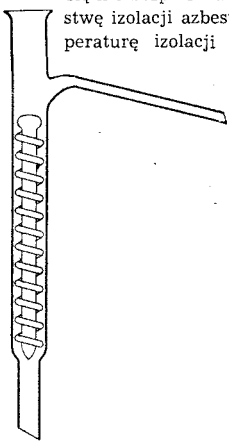
3. Szybkość destylacji. Szybkość destylacji określa się w mililitrach na jednostkę czasu. Każdej kolumnie odpowiada pewna optymalna szybkość destylacji, przy której urządzenie najsprawniej pracuje. Nieznaczna zmiana (zwiększenie lub zmniejszenie) szybkości destylacji w stosunku do szybkości optymalnej powoduje w przypadku niektórych typów kolumn (np. z wypełnieniem jednozwojowymi spiralkami) duży spadek sprawności. Za duże szybkości doprowadzają do dławienia kolumny cieczą. Dla kolumny o przekroju 20 mm i dług. 1—2 m, wypełnionej wyżej wspomnianym wypełnieniem o średnicy 4 mm, wykonanym z drutu glinowego o grub. 0,5 mm, optymalna szybkość destylacji wynosi ok. 150 ml/godz.

Zwilżanie kolumny. Część destylatu jest potrzebna do zwilżania wnętrza kolumny; w zależności od typu kolumny oraz od kształtu wypełnienia ilość tej cieczy jest różna. Jest to więc „nieużyteczna" część materiału nie zbierana jako destylat. Do destylacji należy brać przynajmniej 20-krotną ilość cieczy w stosunku do ilości zwilżającej kolumnę. Ciecz zwilżająca kolumnę po zakończeniu destylacji spływa do kolby destylacyjnej. Jeżeli więc mamy przedestylować małą ilość substancji, powinniśmy użyć małej kolumny i małej kolby destylacyjnej. Ilość cieczy zwilżającej wzrasta w zależności od wypełnienia

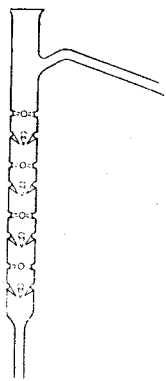
pierścienie > spiralki > siodełka

Izolacja cieplna warunkująca destylację adiabatyczną. Równowaga ciecz — para podczas destylacji ustala się na zasadzie prawa Raoulta i reguły Troutona. Równowagi tej nie powinno zakłócać ciepło pobierane lub wysyłane na zewnątrz kolumny. Straty cieplne powodują naruszenie stanu równowagi; tworzy się poziomy gradient temperatury w kie-

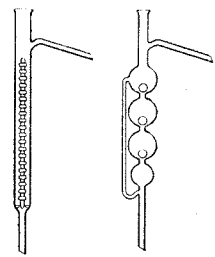
runku od środka kolumny do ściany (w kolumnie powinien być tylko gradient pionowy). Wskutek tego pary skraplają się wzdłuż ścian kolumny tworząc gradient składu cieczy w kierunku poziomym (podczas właściwej destylacji układa się on w kierunku pionowym). W efekcie składnik lotniejszy skrapla się w kolumnie, zamiast w skraplaczu głowicy destylacyjnej. Przegrzanie kolumny powoduje równoczesną destylację składnika cięższego. Kolumna powinna mieć dobrą izolację w celu zabezpieczenia przed stratami cieplnymi. W zależności od temperatury wrzenia cieczy używa się różnych typów izolacji. Do destylacji cieczy łatwo lotnych, o *tw.* ok. 50°, dostateczną izolacją jest płaszcz powietrzny, tj. rura szklana o większym przekroju od przekroju kolumny, osadzona na niej na pierścieniach korkowych. Warstwa izolacji azbestowej (sznura azbestowego) o grubości 2—3 cm również spełnia to zadanie. Substancje wrzące w temp. ok. 160° wymagają płaszcza próżniowego wewnątrz posrebrzonego. Warstwę izolacyjną może zastąpić ogrzewanie kolumny z możliwością regulacji ogrzewania w zależności od strat cieplnych. Drut oporowy nawija się nie bezpośrednio na rurę szklaną kolumny, lecz na cienką warstwę izolacji azbestowej, którą najpierw owija się kolumnę. Temperaturę izolacji kontroluje się termometrem lub termoparą. Ogrzewanie można łatwo regulować opornicą suwakową albo za pomocą autotransformatora.



Rys. 142.



Rys. 143.

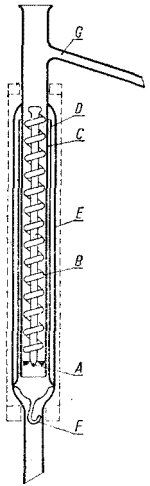


Rys. 144.

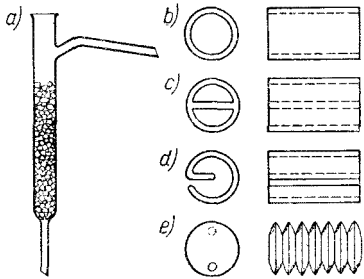
Typy kolumn destylacyjnych

W praktyce laboratoryjnej używa się kilku rodzajów kolumn destylacyjnych. Na rys. 144a przedstawiono kolumnę typu Younga, na rys. 144b Glińskiego, na rys. 143 Vigreux, na rys. 142 Duftona, na rys. 145 Widmera i na rys. 146a Hempla.

Z podanych kolumn powszechnie używane są cztery ostatnie. Kolumna Vigreux (rys. 143) wykonana jest z rury szklanej o długości np. ok. 40 cm i przekroju 15—20 mm ze stożkowymi wgięciami, ułożonymi parami naprzeciw siebie, prawie stykającymi się ze sobą na osi kolumny. Następna para wgięć znajduje się nieco wyżej pod kątem 90^0 *w stosunku do niższej*. Wgięcia wewnątrz kolumny tworzą niejako spiralę, co zmusza parę substancji do stykania się z cieczą na dużej powierzchni. Kolumnę tego typu łatwo jest oczyścić, ma ona znaczną sprawność i wymaga niewiele cieczy do zwilżenia.



Rys. 145.



Rys. 146.

Kolumna Duftona (rys. 142) ma wewnątrz wkładkę ze spiralą szklaną nawiniętą na szklany trzon, szczelnie doszlifowaną do ścianek wewnętrznych kolumny, ażeby para i ciecz substancji nie mogły przejść pomiędzy ścianką a spiralą. Odstęp między zwojami wynosi 10—13 mm. Kolumna tego typu nadaje się przede wszystkim do substancji wrzących poniżej temp. 100^0, gdyż w przypadku substancji wrzących w temperaturze powyżej 100^0 następuje dławienie kolumny. W celu umożliwienia destylacji w wyższych temperaturach należy kolumnę ogrzewać za pomocą uzwojenia oporowego. Kolumna Duftona nie nadaje się do szybkiej destylacji (najwyżej do 200 ml/godz), gdyż następuje dławienie kolumny.

Kolumna Widmera (rys. 145) zawiera elementy kolumny Duftona; składa się ona z trzech współśrodkowych rur szklanych *C*, *D*, *E*. Rury są tak umieszczone, ażeby para substancji przechodziła możliwie najdłuższą drogę. Płynie ona w górę pomiędzy *D* i *E*, następnie schodzi pomiędzy *D* i *C* i znowu idzie w górę po spirali *B* dostając się w końcu do rurki bocznej *G*. Para substancji stanowi płaszcz izolacyjny dla spirali *B*, na

której następuje frakcjonowanie. Kondensat spływa do kolby destylacyjnej rurką *F*, stanowiącą jednocześnie zamknięcie syfonowe dla pary. Na kolumnę nakłada się płaszcz powietrzny, tj. rurę o większym przekroju osadzoną na korkach. Płaszcz powietrzny umożliwia destylację cieczy o *tw.* do 100°; w wyższej temperaturze znaczne skraplanie się pary na spirali *B* może spowodować dławienie. Ogrzewanie kolumny uzwojeniem z drutu oporowego pozwala na prowadzenie destylacji w temp. do 150°. Wydajna kolumna Widmera, średniej wielkości, posiada następujące rozmiary: długość wkładki spiralnej 150 mm, średnica 12 mm, liczba zwojów 12; zwoje są nawinięte na pręcie szklanym *A* o średnicy 7 mm. Oszlifowana wkładka umieszczona jest w rurce o średnicy wewnętrznej 12 mm. Odległość pomiędzy rurkami *D* i *E* wynosi 5 mm. Grubość ścianek rurek ok. 1 mm.

Kolumna Hempla (rys. 146a) wykonana jest z rury szklanej o długości np. 30—50 cm i przekroju 15—25 mm. Dolna część kolumny jest zwężona do 10—15 mm. W odległości ok. 5—8 mm od górnego końca kolumny dołutowana jest rurka boczna o długości 10—15 cm i przekroju 3—10 mm. Kolumnę napełnia się odpowiednim wypełnieniem, od którego jednorodności i zwartości zależy sprawność kolumny. Górną warstwę wypełnienia przyciska się siateczką metalową. Kolumnę zabezpiecza się przed stratami cieplnymi płaszczem powietrznym, warstwą izolacji, płaszczem próżniowym posrebrzonym lub przez zastosowanie ogrzewania elektrycznego. W przewężeniu kolumny umieszcza się siatkę metalową lub spiralkę szklaną; wypełnienie wprowadza się małymi porcjami przez lejek. Po każdorazowym wprowadzeniu warstwy wypełnienia wysokości 50—100 mm kolumnę należy silnie wstrząsnąć w celu równomiernego jej wypełnienia.

Wypełnienie kolumn destylacyjnych. Najbardziej rozpowszechnione są pierścienie Raschiga (rys. 146b) ze szkła lub porcelany o przekroju 5—8 mm i o takiej samej wysokości. W razie braku pierścieni porcelanowych można je zastąpić rurkami szklanymi pociętymi na małe kawałki o podanej długości. Mniejsze pierścienie zapewniają większą sprawność kolumny. Lepszy efekt frakcjonowania dają pierścienie Lessinga (rys. 146c); są to pierścienie podobne do pierścienia Raschiga, z przegródką wewnątrz, wykonane z porcelany lub blachy metalowej (jeżeli destylowana ciecz nie koroduje wypełnienia).

Wypełnienie o dużej sprawności stanowią jednozwojowe spiralki Fenskego (rys. 146d) z nici szklanych lub drutu metalowego o grubości 0,4—0,5 mm. Średnica zwoju wynosi 3—5 mm (1 kg wypełnienia zajmuje objętość ok. 2 l). Spiralki jednozwojowe można wykonać z drutu aluminiowego o grubości 0,5 mm przez nawinięcie za pomocą tokarki na stalowy pręt o przekroju 3 mm i długości ok. 0,3 m. Otrzymaną spiralkę

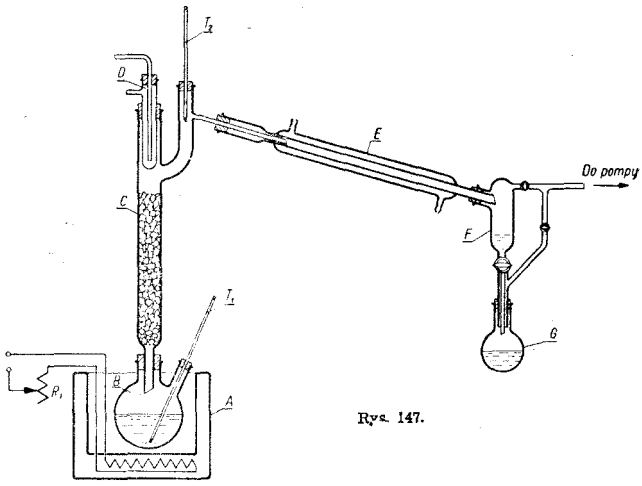
zdejmuje się i przecina wzdłuż końcami ostrych nożyczek. W ten sposób powstają pojedyncze spiralki jednozwojowe.

Kolumny z wypełnieniem Fenskego stosuje się jako precyzyjne kolumny analityczne.

Soczewki Stedmana (rys. 146e) wykonane są z siatki metalowej. Soczewka ma 2 otwory, przez które przechodzą pary, ciecz spływa po siatce w dół kolumny. Pojedyncze soczewki układa się szczelnie w rurze jedna nad drugą, tak aby stykały się ze sobą. Wielkość soczewek może być różna począwszy od średnicy 20 mm. Soczewkę wykonuje się z siatki brązowej, monelowej, niklowej 400—900 oczek/cm^2 z dwóch sferycznie wytłoczonych elementów z otworami o średnicy ok. 5 mm, które następnie spaja się na obwodzie.

Typowa aparatura do destylacji

Wybór wielkości i rodzaju kolumny destylacyjnej oraz wielkości stosowanej kolby zależą od rodzaju mieszaniny, temperatury wrzenia oraz



Rys. 147.

ilości materiału do destylacji. W przypadku małej różnicy temperatur wrzenia składników oraz małej zawartości jednego ze składników należy używać kolumny o dużej sprawności. Rozdestylowanie niewielkiej ilości substancji prowadzi się w małej aparaturze typu Duftona, Widmera lub

za pomocą kolumny Hempla z wypełnieniem wymagającym niewiele cieczy do zwilżenia.

Typowa aparatura przedstawiona na rys. 147 składa się z kolby destylacyjnej B z tubusem służącym do osadzenia termometru T_1. Kolbę ogrzewa się np. za pomocą grzejnika elektrycznego A z regulacją ogrzewania R_1. Na kolbę nakłada się jedną z opisanych kolumn destylacyjnych C, np. zmodyfikowaną kolumnę Hempla, która u góry zakończona jest nasadką Claisena z termometrem T_2. W szyi o większym przekroju umieszcza się mały deflegmator rurkowy D chłodzony wodą. W zależności od szybkości przepływu wody można regulować ilość skroplonej pary, a tym samym można dowolnie zmieniać stopień deflegmacji. Inne opisane kolumny nie mają podobnych możliwości regulacji. Górna część kolumny może nie być izolowana. Wielkość nie izolowanego odcinka zależy od temperatury destylacji; dla niskich temperatur wrzenia cieczy odcinek ten powinien być większy, dla wyższych temperatur odpowiednio mniejszy. Spełnia on rolę chłodnicy powietrznej i wykrapla część pary destylatu. Dobre frakcjonowanie wymaga zbierania 1 kropli destylatu w ciągu 2—3 sek. W przypadku destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem należy utrzymywać w aparaturze stałe ciśnienie. Destylacja czystego składnika przebiega w temperaturze stałej; okresowo należy kontrolować stan temperatury w kolbie destylacyjnej i na wierzchołku kolumny oraz wielkość ciśnienia i czas odbioru frakcji.

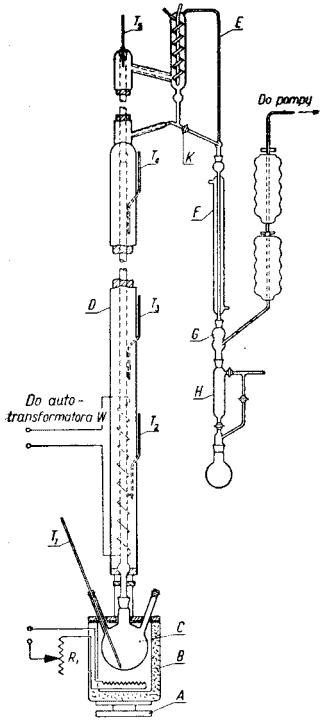
Zmiany ciśnienia podczas destylacji powodują zmianę temperatury wrzenia destylatu i mogą być przyczyną mylnej interpretacji wyników. Destylat chłodzony w chłodnicy E zbiera się w zbiorniku trójkąta Perkina F i kieruje do odbieralnika G. Po zakończeniu destylacji wyłącza się ogrzewanie, a w przypadku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem zamyka kran manometru i wpuszcza do aparatury powietrze. Pozostałość z kolby destylacyjnej wyciąga się pipetą.

Aparatura destylacyjna (specjalna) o sprawności około 80 półek teoretycznych

Rozdzielenie mieszanin idealnych o zbliżonych temperaturach wrzenia (w granicach 2—3°) wymaga zastosowania sprawnej aparatury destylacyjnej oraz przestrzegania warunków dobrej destylacji, tj.:

1. zastosowania sprawnie działającego wypełnienia kolumny,
2. zachowania warunków adiabatyczności procesu (odpowiedniego ogrzewania płaszcza izolacyjnego),
3. zachowania stałej szybkości destylacji w granicach szybkości optymalnej kolumny,
4. utrzymania stałego stopnia deflegmacji,
5. zachowania stałego ciśnienia w aparaturze.

Warunkom takim odpowiada zestaw przedstawiony na rys. 148. Składa się on z następujących części: kolumny destylacyjnej *D* (zakończonej termometrem T_5) o średnicy wewnętrznej 25 mm i wysokości wypełnienia 2 m; górny i dolny koniec kolumny zakończone są szlifem normalnym.

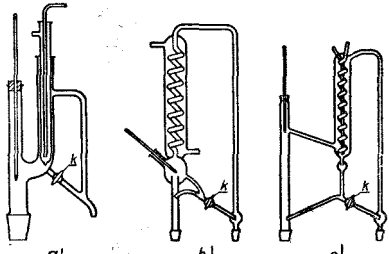


Rys. 148.

Wypełnienie stanowią jednozwojowe spiralki Fenskego o średnicy 4 mm (warstwa wypełnienia wynosząca 2 m zajmuje objętość około 0,75 l). Rurę kolumny owija się warstwą sznura azbestowego grubości 1 cm. Na warstwie izolacji umieszcza się uzwojenie z drutu oporowego (Cekas II lub Kanthal A) o grubości 0,2 mm, w odstępie 1 cm. Dwumetrową kolumnę ogrzewają 3—4 segmenty grzejne o mocy 100—150 W i o długości łącznej 2 m. Końcówki uzwojeń poszczególnych segmentów wyprowadza się na zewnątrz. Na uzwojenie nakłada się dwie lub trzy warstwy izolacji ze sznura azbestowego. W celu regulacji ogrzewania segmenty grzejne łączy się albo z autotransformatorem W, albo z opornicami suwakowymi (każdy segment z osobną opornicą). Regulacji ogrzewania dokonywa się na podstawie wskazań termopar lub termometrów T_2, T_3, T_4, których zbiorniki rtęci znajdują się na połowie wysokości segmentów pod warstwą izolacji dotykając bezpośrednio do ściany kolumny. Segmenty należy ogrzewać do temperatury niższej o 1—2° od temperatury panującej na tej samej wysokości wewnątrz kolumny [1]). Dolny koniec kolumny, zakończony szlifem normalnym, wchodzi do kolby destylacyjnej *C*. W tubusie

[1]) Kolumny cechuje się w ten sposób, że destyluje się czyste substancje wzorcowe, np. benzen, toluen, i notuje wskazania termometrów na segmentach; następnie płaszcz „dogrzewa się" stosując uzwojenie oporowe, aby osiągnąć temperaturę wrzenia substancji destylowanej, np. benzenu.

bocznym kolby znajduje się termometr T_1 do pomiaru temperatury cieczy wrzącej. Przez drugi tubus można wyciągać pipetą pozostałość po destylacji lub wlewać nową porcję cieczy. Kolbę ogrzewa się grzejnikiem elektrycznym B z regulacją ogrzewania za pomocą opornicy R_1. Grzejnik umieszczony jest na płycie ruchomego podnośnika śrubowego A, za pomocą którego przez obrót dokoła osi można dowolnie zmieniać wysokość pieca. Na kolumnie osadzona jest na szlifie normalnym głowica destylacyjna E (kondensacyjna) typu jednego z podanych na rys. 149. Do użycia w laboratorium najlepiej nadaje się głowica rys. 149b. Za pomocą kranika K reguluje się żądany stopień deflegmacji. Destylat spływa przez chłodnicę (rys. 148) F i wykraplacz próżniowy G do odbieralnika Perkina H, a z niego — do kolby. Koniec rurki wykraplacza łączy się z pompą. Wykraplacz napełnia się mieszaniną oziębiającą podobnie jak opisaną „kieszeń" wymrażającą, dzięki czemu można wydatnie zmniejszyć straty powstające podczas destylacji.



Rys. 149.

Poszczególne elementy aparatury połączone są szlifami normalnymi. W celu uszczelnienia powleka się je cienką warstwą smaru apiezonowego, kauczukowego lub kondensatu bezwodnika ftalowego z glikolem etylenowym.

Aparatura zmontowana jest na kratownicy z kątownika żelaznego. Kratownicę umieszcza się na podstawie drewnianej lub osadza na stałe na wspornikach wbitych w ścianę. Wzdłuż poprzeczek kratownicy wycięta jest szpara, w której można dogodnie przesuwać pręty z nakrętkami. Na przymocowanych prętach montuje się elementy aparatury.

Do destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem około 20 mm Hg można używać pompy wodnej pobierającej wodę z pionu o dużym przekroju, co pozwala na utrzymanie stałego ciśnienia w granicach $\pm 0{,}5$ mm Hg nawet podczas wielogodzinnej destylacji.

Destylacja na aparaturze specjalnej. W przygotowanej do destylacji aparaturze sprawdza się szczelność wszystkich połączeń gumowych, szlifów szklanych, kranów itd. Ciśnienie w aparaturze powinno być stałe. W razie „psucia się próżni" należy kolejno skontrolować połączenia aparatury. Po sprawdzeniu za pomocą przyrządów pomiarowych działania

instalacji elektrycznej przystępuje się do właściwej destylacji. Do kolby destylacyjnej C (rys. 148) wrzuca się kawałki pumeksu, wlewa odważoną ilość cieczy, osadza korek z termometrem T_1 i wytwarza „próżnię" w aparaturze. Z kolei włącza się ogrzewanie grzejnika elektrycznego B i reguluje je opornicą R_1, aby otrzymać szybkość destylacji w granicach 150 do 250 ml/godz. Następnie włącza się ogrzewanie segmentów grzejnych I, II, III kolumny i kontroluje je posługując się termoparami lub termometrami T_2, T_3, T_4; ogrzewanie segmentów reguluje się za pomocą autotransformatora W. Następnie puszcza się wodę do chłodnicy F i głowicy E, przy czym kranik K służący do nastawiania stopnia deflegmacji musi być zamknięty. Co pół godziny notuje się stan temperatury i ciśnienia. Po pewnym czasie pary destylatu dostają się do głowicy, skraplają się i zawracają jako odciek do kolumny. Dobre rozfrakcjonowanie mieszaniny wymaga ustalenia się stanu równowagi ciecz-para w ciągu ok. 3—4 godzin. Po ustaleniu za pomocą kranika K żądanego stosunku orosienia zaczynamy zbierać destylat.

Należy pamiętać o zasadzie, że im większy jest stopień deflegmacji, tym skuteczniejsze jest rozdzielenie mieszaniny. Wielkość tę oblicza się porównując liczbę kropel spadających z otworków w głowicy.

Destylat spływający do odbieralnika H można zbierać okresowo nie uwzględniając temperatury wrzenia, gdy zbierze się go pewna ilość, np. 30 ml. Można też zbierać frakcję o stałej temperaturze wrzenia; gdy temperatura zacznie podnosić się, spuszcza się frakcję do odbieralnika i zaczyna zbierać frakcję przejściową. Podczas destylacji frakcji przejściowej należy zwiększyć stopień deflegmacji, aby nastąpił ostry rozdział składników, tzn. żeby ilość tej frakcji była jak najmniejsza. Podczas pracy stale kontroluje się wszystkie parametry (czas, ciśnienie, temperaturę, stopień deflegmacji) i dane te zapisuje, np. co pół godziny. Destylację prowadzi się w opisany sposób do chwili, gdy w kolbie pozostanie mała ilość cieczy i temperatura zacznie gwałtownie wzrastać, a szybkość destylacji bardzo zmniejszać się. W tym momencie destylację przerywa się. Kolejno wyłącza się wszystkie grzejniki elektryczne, zamyka dopływ wody i po ostygnięciu kolumny wpuszcza powietrze do aparatury. Po usunięciu pozostałości wlewa się do kolby destylacyjnej odpowiedni rozpuszczalnik i przemywa aparaturę. Mycie aparatury polega na przedestylowaniu pod ciśnieniem zwykłym pewnej ilości rozpuszczalnika dobrze rozpuszczającego poprzednio destylowaną substancję.

Do destylacji substancji krzepnącej w temperaturze pokojowej używa się głowicy b z rys. 149 i usuwa chłodnicę F. Jeżeli destylat zakrzepnie w spirali głowicy chłodzącej, należy nalać do chłodnicy ciepłej wody, następnie po stopieniu się masy włączyć ponownie mały strumień wody.

Wypełnienie aluminiowe nie jest odporne na działanie cieczy korodu-

jących, więc do ich destylacji należy użyć jednozwojowych spiralek szklanych lub kilkuzwojowych spiralek ze stali kwasoodpornej.

Określenie sprawności kolumny destylacyjnej

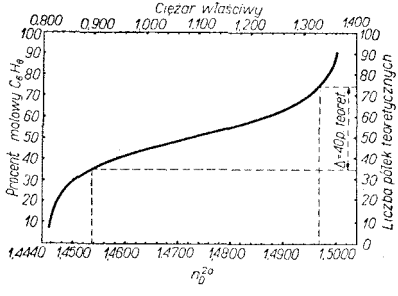
Aparatury destylacyjne o dużej sprawności powinny mieć określoną zdolność frakcjonowania wyrażoną liczbą półek teoretycznych. Określenie sprawności wykonuje się za pomocą dwuskładnikowych mieszanin wzorcowych, np. benzen + chlorek etylenu.

Przed przystąpieniem do oznaczenia sprawności należy wycechować szybkość destylacji przez określenie zmiany szybkości destylacji w zależności od zmiany ogrzewania cieczy w kolbie destylacyjnej z kolumną pracującą adiabatycznie. Aparatura powinna być dokładnie wymyta i wysuszona (wypełnienie). Dla ułatwienia zdejmuje się chłodnicę *F* i odbieralnik Perkina *G*, a próbki destylatu pobiera się do probówek bezpośrednio z głowicy.

Przygotowuje się ok. 300 ml mieszaniny wzorcowej ze składników bardzo czystych o następujących stałych fizycznych: .

Składnik	Tw_{760}	n_D^{20}	d_4^{20}
Benzen	80,12°	1,5003	0,879
Chlorek etylenu	83,70°	1,4446	1,260

Mieszanina powinna zawierać 5—10% molowych benzenu. Pomiary wykonuje się pod ciśnieniem zwykłym.



Rys. 150.

Wykonanie pomiaru. Do kolby *C* wlewa się ok. 300 ml mieszaniny wzorcowej. Ogrzewanie reguluje się tak, aby otrzymać stałą szybkość destylacji równą np. 100 ml/godz. Następnie włącza się ogrzewanie wszystkich segmentów grzejnych kolumny i wpuszcza wodę do głowicy *E*. Kranik *k* głowicy jest zamknięty. Gdy destylat pojawi się w głowicy, nie przerywa się ogrzewania, lecz prowadzi je dalej przez 4 godz. zawracając do kolumny wszystko co się skropli w głowicy. Następnie jednocześnie z głowicy i kolby destylacyjnej pobiera się

próbkę cieczy ok. 1—2 ml. Dla pobranych próbek oznaczonych „nr I dół" i „nr I górą" określa się współczynnik załamania światła n_D^{20}. Otrzymane wartości nanosi się na krzywą wykresu przedstawionego na rys. 150. Wykres podaje zależność współczynnika załamania światła n_D^{20} mieszaniny benzen-chlorek etylenu od liczby półek teoretycznych potrzebnych do rozdzielenia tej mieszaniny. Punkty rzutuje się na prawo na skalę wartości półek teoretycznych. Odległość między punktami przecięcia na krzywej określa sprawność aparatury dla danej szybkości destylacji. Następnie zwiększa się szybkość destylacji do 150 ml/godz. i wykonuje oznaczenie w podobny sposób. Wykonując analogiczną metodą oznaczenia dla szybkości: 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ml/godz. stwierdza się, że dla pewnej szybkości istnieje optymalna zdolność frakcjonowania i przy tej szybkości kolumna ma największą sprawność. Ponieważ jest to optymalna szybkość destylacji, więc w miarę możliwości należy ją stale utrzymywać. Jasne jest, że podczas odbierania destylatu niecałkowita ilość cieczy wraca do kolumny i sprawność kolumny jest znacznie mniejsza.

Przykład obliczenia

Szybkość destylacji: 100 ml/godz
Próbka nr 1: góra — $n_D^{20} = 1{,}4963$
dół — $n_D^{20} = 1{,}4537$

z wykresu (rys. 150): sprawność kolumny — 40,0 półek teoretycznych.

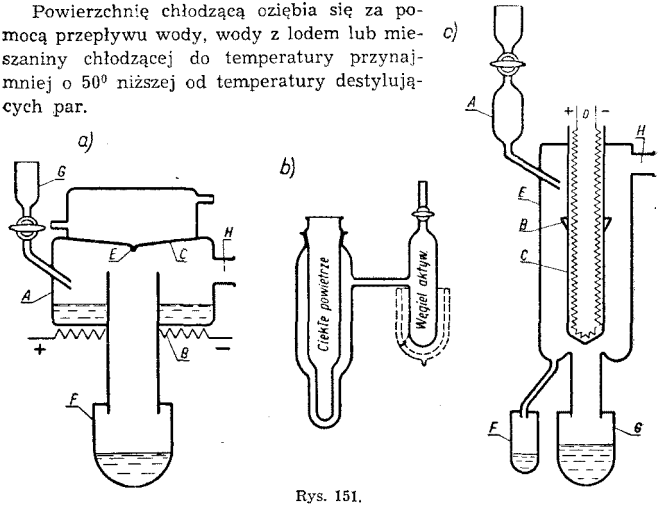
DESTYLACJA CZĄSTECZKOWA

Wiadomości ogólne. W praktyce laboratoryjnej często zachodzi potrzeba oczyszczenia substancji wysokowrzącej, rozkładającej się w temperaturze wrzenia, w inny sposób niż przez ekstrakcję, krystalizację czy chromatografowanie. Można to wykonać przy pomocy destylacji cząsteczkowej, podczas której „temperatura wrzenia" substancji obniża się o 200—300°. Destylacja cząsteczkowa jest odmianą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, przebiegającej pod ciśnieniem niższym lub równym 0,001 mm Hg.

Aparatura. Do destylacji cząsteczkowej używa się kilku typów aparatów, które mają różnie rozwiązaną powierzchnię parowania: a. odparowalnik kociołkowy, b. odparowalnik talerzowy, c. odparowalnik ze spływającą warstewką cieczy, d. odparowalnik wirujący. Z wymienionych typów najczęściej używa się urządzeń typu wymienionego w punktach a i c. O wydajności aparatury decydują trzy czynniki: 1. ciśnienie w aparaturze, 2. odległość powierzchni chłodzącej oraz sposób chłodzenia, 3. grubość warstewki substancji destylującej. Dostatecznie niskie ciśnienie

rzędu 0,001—0,0001 mm Hg można osiągnąć za pomocą próżniowej pompy olejowej jako pompy wstępnej sprzężonej z dyfuzyjną pompą olejową lub rtęciową. Przewody powinny mieć duże średnice, smary — niską prężność par, należy stosować wymrażanie par destylatu i par pompy dyfuzyjnej itp., a powierzchnię chłodzącą (skraplającą) umieścić w odległości 1—2 cm od powierzchni odparowalnika.

Powierzchnię chłodzącą oziębia się za pomocą przepływu wody, wody z lodem lub mieszaniny chłodzącej do temperatury przynajmniej o 50° niższej od temperatury destylujących par.



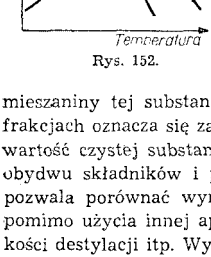
Rys. 151.

Na rys. 151b przedstawiono aparaturę (wg Washburna) ze szlifami znormalizowanymi nadającą się szczególnie do destylacji substancji stałych. Szlify powinny być dobrze nasmarowane smarem specjalnym (apiezonowym, kondensatem glikolu z bezwodnikiem ftalowym). Urządzenie małych rozmiarów (wykonane ze szkła) stosowane do destylacji substancji ciekłych przedstawiono na rys. 151a. Warstewka substancji destylującej *A* jest ogrzewana uzwojeniem oporowym *B*; powierzchnia chłodząca *C* umieszczona nad warstwą cieczy jest nachylona tak, aby destylat łatwo ściekał z języczka *E* do przewodu odbieralnika *F*. Chłodnica *C* ma zbiorniczek do środka chłodzącego. Substancje stałe wprowadza się przez przewód *H*, ciecz zaś można wlewać przez wkraplacz *G*. Szeroki przewód *H* łączy aparaturę z pompą wysokopróżniową.

Na rys. 151c przedstawiono urządzenie z odparowalnikiem ze ściekającą warstewką destylującej cieczy. W aparacie tego typu można desty-

łować większą ilość substancji ciekłej; zaletą tego aparatu jest krótki okres ogrzewania substancji. Ciecz spływa powoli ze zbiornika *A*, przelewa się przez rozdzielacz cieczy *B* i ścieka po powierzchni odparowalnika *C*, który jest od wewnątrz ogrzewany uzwojeniem oporowym *D*. Pary destylatu skraplają się na ściance chłodnicy *E* i spływają do odbieralnika *F*, podczas gdy nie przedestylowana ciecz spływa do zbiornika *G*. Szeroki przewód *H* łączy aparaturę z pompą.

Analiza wyników destylacji. W czasie destylacji cząsteczkowej nie ma ściśle określonej temperatury wrzenia. Identyfikację składników destylatu przeprowadza się tylko chemicznie. Można wykreślić tzw. krzywą eliminacyjną; krzywa ta przedstawia zależność stężenia pożądanego składnika od temperatury, w której był on odbierany. Typową krzywą eliminacyjną przedstawiono na rys. 152. Kształt krzywej zależy od rodzaju substancji destylowanej; ma ona maksimum w określonej temperaturze. Położenie maksimum zależy od tzw. zdolności destylacyjnej substancji i czasu trwania destylacji. Jeżeli czas destylacji maleje, to wzrasta ilość produktu destylującego na jednostkę czasu; krzywa ulega przesunięciu i maksimum jej przypada w niższej temperaturze. W celu scharakteryzowania substancji na podstawie jej krzywej eliminacyjnej wykonuje się w tych samych warunkach destylację mieszaniny tej substancji z barwnikiem wzorcowym. W poszczególnych frakcjach oznacza się zawartość barwnika (metodą kolorymetryczną) i zawartość czystej substancji, następnie wykreśla się krzywe eliminacji dla obydwu składników i porównuje je ze sobą. Ten sposób postępowania pozwala porównać wyniki pracy z danymi zaczerpniętymi z literatury pomimo użycia innej aparatury, zastosowania innej techniki pracy, szybkości destylacji itp. Wykonana po raz drugi destylacja substancji w identycznych ustalonych warunkach powinna dać krzywą o tym samym kształcie i położeniu maksimum stężenia w temperaturze różniącej się o $\pm$ 1° od temperatury poprzednio otrzymanej.



Rys. 152.

Bezpieczeństwo pracy podczas destylacji rozpuszczalników organicznych

W preparatyce organicznej do ekstrakcji i krystalizacji substancji organicznych często używa się palnych rozpuszczalników, co wymaga zachowania odpowiednich środków ostrożności.

Najczęściej stosowane rozpuszczalniki można podzielić na 3 grupy, biorąc pod uwagę ich temperaturę wrzenia.

1. Rozpuszczalniki wrzące w temperaturze do 50°: eter etylowy, eter naftowy i siarczek węgla, są łatwo zapalne, podczas pracy z tymi rozpuszczalnikami należy przestrzegać, aby zachować przy-

najmniej 3-metrową odległość od płomienia oraz unikać ciągu powietrza w kierunku od rozpuszczalnika do płomienia. Specjalnie ostrożnie należy postępować z siarczkiem węgla (*tw.* 46°), który zapala się już od zetknięcia się z gorącą powierzchnią płytki elektrycznej lub metalowych przykrywek łaźni wodnej. Wymienione rozpuszczalniki destyluje się ze specjalnych łaźni wodnych ogrzewanych zakrytym elektrycznym elementem grzejnym. Siarczek węgla destyluje się z łaźni wodnej ogrzanej do temp. 60—80°. Przed destylowaniem długo przechowywanego eteru sprawdza się, czy nie zawiera on nadtlenków (próba z zakwaszonym roztworem jodku potasowego i skrobią: niebieskie zabarwienie roztworu wskazuje na obecność nadtlenków). Destylat zbiera się w odbieralniku, którym może być zwykła kolbka ssawkowa. Na rurkę boczną kolbki nakłada się rurkę gumową opuszczoną luźno nad podłogą w celu odprowadzenia możliwie nisko nie skroplonych ciężkich par eteru. Odbieralnik chłodzi się zanurzając go w naczyniu z zimną wodą.

2. Rozpuszczalniki wrzące w temperaturze do 100°: benzen, alkohole metylowy i etylowy, eter izopropylowy należy destylować ostrożnie (w warunkach wyżej opisanych) z łaźni wodnej ogrzewanej elektrycznie lub parą. Zachowując środki ostrożności można je destylować również z łaźni wodnej ogrzewanej palnikiem gazowym. Destylację prowadzi się w urządzeniu takim jak na rys. 124 lub w kolbie Claisena (rys. 127), jeżeli następnie usuwa się ślady rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem.

Całkowite oddestylowanie z łaźni wodnej lub parowej nawet łatwo lotnych rozpuszczalników z mieszanin ich ze składnikami wyżej wrzącymi jest niemożliwe. Pozostałości tych rozpuszczalników odpędza się z łaźni powietrznej lub olejowej.

3. Rozpuszczalniki wrzące w temperaturze powyżej 100°: toluen, ksyleny, destyluje się używając łaźni powietrznej lub olejowej. Użycie kuchenki elektrycznej z odkrytą spiralą grzejną nie jest wskazane.

Uwaga. Do destylacji (regeneracji) palnych rozpuszczalników powinien być przeznaczony osobny stół laboratoryjny. Na stole lub w szafkach należy mieć stale przygotowane komplety aparatów do destylacji oraz odpowiednie łaźnie: wodną, parową, elektryczną, piaskową, olejową, metalową itd. W pobliżu muszą się znajdować środki ochronne, apteczka itp.

III. BEZPIECZEŃSTWO PRACY

Opracowała S. Janiszewska-Brożkowa

Praca w laboratorium chemicznym, a w szczególności w laboratorium chemii organicznej, jest związana z pewnym niebezpieczeństwem wynikającym z konieczności posługiwania się substancjami łatwo palnymi i wybuchowymi, jak eter, alkohol, siarczek węgla itp., oraz substancjami trującymi, jak cyjanowodór, pirydyna, benzen itp. Niebezpieczeństwo to można zredukować do minimum zachowując wszystkie konieczne środki ostrożności, ponieważ większość nieszczęśliwych wypadków jest spowodowana nieuwagą lub niedbalstwem pracujących.

W każdym laboratorium musi być zorganizowana doraźna pomoc w razie wypadku, a we wszystkich poważniejszych wypadkach należy niezależnie od udzielonej pomocy natychmiast wezwać lekarza.

Nieszczęśliwe wypadki zdarzające się w laboratorium można podzielić następująco:

1. pożary i oparzenia cieplne,
2. oparzenia środkami chemicznymi,
3. skaleczenia i zranienia,
4. zatrucia,
5. wybuchy.

POŻARY I OPARZENIA CIEPLNE

W życiu codziennym spotykamy się zasadniczo tylko z oparzeniami cieplnymi, spowodowanymi zetknięciem się skóry z rozgrzanymi ciałami stałymi, cieczami albo płomieniem.

Lekkie oparzenia cieplne zdarzają się w laboratorium dosyć często. Są one wynikiem nieuwagi, gdy pracownik chwyci ręką rozgrzane naczynie lub trójnóg, bagietkę albo palnik, w którym przeskoczył płomień.

Lekko oparzoną skórę (oparzenie I stopnia) należy obmyć alkoholem i opatrzyć wyjałowioną gazą, zwilżoną 5-proc. roztworem kwasu p-aminobenzoesowego lub posmarować cienko maścią borną.

Poważniejsze oparzenia zdarzają się podczas pożarów, szczególnie przy zapaleniu się ubrania oblanego alkoholem, eterem, benzyną itp.

Przyczyną pożarów może być nieostrożne bezpośrednie ogrzewanie palnikiem łatwo zapalnych cieczy, a zwłaszcza znajdujących się w naczyniach otwartych.

Środki ostrożności, jakie należy zachowywać przy użyciu substancji palnych, omówiono w rozdziale o sprzęcie i czynnościach laboratoryjnych.

W przypadku zapalenia się odzieży nie należy biec, ponieważ wskutek ruchu powietrza płomień się zwiększa. Najlepiej wówczas upaść na podłogę i tarzając się stłumić ogień. Jeżeli jest ktoś obecny w laboratorium, to powinien zdusić ogień na palącym się za pomocą brezentu, koca, płaszcza laboratoryjnego lub marynarki (w laboratorium powinny znajdować się koce w miejscu łatwo dostępnym i widocznym). Poza tym należy zlikwidować pożar w miejscu jego powstania i ugasić samo ognisko pożaru. Mały pożar można ugasić mokrą ścierką albo piaskiem. Do gaszenia większych pożarów należy używać gaśnic z dwutlenkiem węgla; nie poleca się gaśnic z czterochlorkiem węgla, ponieważ podczas gaszenia może powstać silnie trujący fosgen, a ponadto zetknięcie czterochlorku węgla z sodem może spowodować eksplozję.

OPARZENIA ŚRODKAMI CHEMICZNYMI

W laboratoriach częściej od oparzeń cieplnych zdarzają się oparzenia środkami chemicznymi: kwasami, zasadami i żrącymi substancjami działającymi szkodliwie na skórę.

Z kwasów najniebezpieczniejszy jest stęż. kwas azotowy. Krótkotrwałe jego zetknięcie się ze skórą powoduje żółte jej zabarwienie, natomiast dłuższe działanie wywołuje pęknięcia i bardzo bolesne oraz trudno gojące się rany.

Kwas siarkowy stęż. jest mniej niebezpieczny i jeśli szybko zetrze się go ścierką, resztę zmyje się natychmiast alkoholem, a potem dużą ilością wody, to nastąpi tylko lekkie podrażnienie skóry. Dłuższe działanie kwasu siarkowego wywołuje najpierw białe plamy, później brunatne pęcherze, a po pewnym czasie owrzodzenia. Po zagojeniu się ich pozostają blizny.

Nawet poważniejsze oparzenia kwasem siarkowym po dokładnym przemyciu wodą, zobojętnieniu kwaśnym węglanem sodowym i ponownym przemyciu wodą oraz ostrożnym wysuszeniu goją się dobrze, jeśli miejsce oparzone pokryje się cienką warstwą kolodium.

Lodowaty jak również 80-proc. kwas octowy powoduje oparzenia skóry. Kwas solny nie stanowi dużego niebezpieczeństwa dla skóry, natomiast jest bardzo niebezpieczny dla oczu i błon śluzowych.

Stężone, zwłaszcza gorące, roztwory zasad powodują również silne oparzenia. Początkowo skóra staje się śliska i gładka, a po dłuższym działaniu zasad tworzą się bardzo głębokie i długo gojące się rany. Podobnie działają na skórę stałe zasady, podczas kilkuminutowego nawet zetknięcia.

Rozdrabnianie wodorotlenków alkalicznych należy wykonywać za szybą ochronną, ponieważ odpryski są bardzo niebezpieczne dla oczu i włosów.

Amoniak prawie nie działa na skórę. Powoduje tylko jej śliskość i powierzchowne podrażnienie, jeżeli natomiast dostanie się do oczu, może spowodować silne uszkodzenia, a nawet ślepotę. Niebezpieczne są również oparzenia przełyku zasadami lub kwasami, gdyż nawet po zagojeniu może powstać jego zwężenie.

W razie oparzeń kwasami lub zasadami miejsca oparzone należy najpierw przemyć dokładnie wodą. Po przemyciu wodą kwas należy zobojętnić 5-proc. roztworem kwaśnego węglanu sodowego, a zasadę 1-proc. roztworem kwasu octowego lub kwasu borowego.

Żółty fosfór łatwa zapala się i powoduje trudno gojące się rany. Płonący żółty fosfór gasi się na skórze 5-proc. roztworem siarczanu miedziowego zawierającym środki zwilżające, np. igepon (igepon można zastąpić roztworem mydła).

Brom powoduje trudno gojące się rany i działa silnie na błony śluzowe.

Miejsca oparzone bromem należy zmywać dokładnie benzyną lekką o *tw.* 80—100° aż do zaniku zapachu bromu, a następnie wetrzeć w skórę glicerynę. Natychmiast po oparzeniu do zmywania bromu można również zastosować benzen lub 10-proc. roztwór tiosiarczanu sodowego.

Fenol, jego pochodne i inne żrące substancje organiczne należy zmywać ze skóry alkoholem etylowym, a następnie wymyć skórę mydłem i ciepłą wodą. Po obmyciu oparzonych miejsc według powyższych wskazań stosuje się, podobnie jak i przy oparzeniach cieplnych, opatrunek maścią borną lub z gazy nasyconej 5-proc. roztworem taniny lub butezyny (pikrynian butezyny patrz prep. **104**).

W wielu wypadkach lekkich oparzeń (parą wodną, wrzątkiem, środkami chemicznymi) na oparzone miejsca kładzie się gazę nasyconą roztworem butezyny. Silnie zaczerwienionych miejsc skóry nie należy smarować maściami, gdyż wywołuje to powstawanie pęcherzy. Przy oparzeniach II stopnia stosuje się kąpiel lub okłady z roztworu butezyny.

Z wyjątkiem oparzeń I stopnia we wszystkich wypadkach chorego należy skierować do lekarza.

Szczególnie niebezpieczne są oparzenia oczu, ponieważ nawet rozcieńczone kwasy i zasady nieszkodliwe dla skóry mogą być jednak bardzo niebezpieczne dla oczu. Jeżeli kwas lub zasada dostanie się do oczu, przemywa się je natychmiast dużą ilością wody destylowanej, a następnie w przypadku kwasu 1-proc. roztworem kwaśnego węglanu sodowego, w przypadku zasady 2-proc. roztworem kwasu octowego, albo 1-proc. kwasem bornym, a potem znowu przemywa dokładnie wodą. Po każdym przemyciu oczu roztworem kwasu należy przemyć je wodą destylowaną,

a następnie 1-proc. roztworem kwaśnego węglanu sodowego; na koniec wkrapla się 1 lub 2 krople oleju rycynowego. Nawet w najbłahszych wypadkach uszkodzenia lub oparzenia oczu jest konieczna natychmiastowa pomoc lekarska.

SKALECZENIA I ZRANIENIA

Wypadki skaleczeń w laboratorium są spowodowane najczęściej nieostrożnym posługiwaniem się rurkami szklanymi (nieumiejętne wyginanie rurki, osadzanie rurki lub termometru w korku itp.) albo też rozrywaniem się aparatury podczas czynności wykonywanych pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przed założeniem opatrunku z rany należy usunąć kawałki szkła, które mogły się do niej dostać. Okolicę rany dezynfekuje się alkoholem. W razie zanieczyszczenia rany czyści się ją tamponem sterylnej gazy zwilżonej wodą utlenioną. Następnie zakłada się opatrunek z gazy. W razie obfitego krwawienia rany powstałej na kończynie powyżej rany należy nałożyć opaskę uciskową i wezwać lekarza. Opatrunek uciskowy zwłaszcza na tętnicy nie powinien być trzymany dłużej niż 1 godz. Silne krwawienie ran powstałych na innych częściach ciała należy zahamować przez mocny ucisk rany wyjałowioną gazą.

ZATRUCIA

Wypadki zatrucia bywają różnorodne, a drogami przedostawania się substancji trujących do organizmu są przewód pokarmowy (do narządów trawiennych), drogi oddechowe (do krwiobiegu) i stosunkowo rzadko skóra i tkanki śluzowe. W pracowniach chemicznych mamy do czynienia zasadniczo tylko z zatruciami ostrymi, zatrucia chroniczne zdarzają się niezbyt często. Większość związków chemicznych, szczególnie organicznych, jest mniej lub bardziej toksyczna i niemożliwe jest wyliczenie ich wszystkich. Każdy chemik powinien być dobrze obznajmiony z własnościami toksycznymi tych substancji, z którymi ma do czynienia. W laboratoriach najczęstsze są zatrucia gazami.

Tlenek węgla jest silnie trujący i powoduje ciężkie, a nawet śmiertelne zatrucia, jeżeli zawartość jego w powietrzu wynosi 0,34%; gaz świetlny zawiera 7—14% CO; dzięki charakterystycznemu zapachowi obecność tego gazu daje się łatwo wykryć. Bardziej niebezpieczny jest gaz wodny o zawartości 35—40% CO; stosowanie tego gazu w laboratorium jest zabronione. Zatrucie tlenkiem węgla powoduje zawroty i ból głowy, mdłości i torsje, szum w uszach, kurcze i utratę przytomności. Silniejsze zatrucie może spowodować śmierć. W razie zatrucia tlenkiem węgla zatrutego należy wynieść natychmiast na świeże powietrze, rozluźnić ubranie i zastosować sztuczne oddychanie samym tlenem albo

z 5-proc. dodatkiem CO_2. Sztuczne oddychanie należy stosować nawet do 4 godz. Zatrutego należy trzymać w cieple, owinąć w koce i ogrzewać butelkami z ciepłą wodą. Natychmiast trzeba wezwać lekarza.

Siarkowodór jest również silnie trujący; dzięki charakterystycznemu zapachowi już w stężeniu 0,0014—0,0028 mg/l daje się on łatwo rozpoznać powonieniem.

Dopuszczalne (przy dłuższym działaniu) maksymalne stężenie siarkowodoru w powietrzu może wynosić 0,01 mg/l. Dłuższe wdychanie siarkowodoru, zwłaszcza przy większych jego stężeniach, znieczula zmysł powonienia i dlatego należy obawiać się zatrucia szczególnie wówczas, gdy mimo pewności, że w powietrzu znajduje się siarkowodór przestaje się wyczuwać jego zapach. Objawy zatrucia są następujące: zawroty i ból głowy, mdłości, ogólne osłabienie, omdlenie. Czasem może nastąpić nagła śmierć wskutek porażenia dróg oddechowych. W przypadku zatrucia siarkowodorem, podobnie jak przy zatruciu tlenkiem węgla, należy umożliwić dostęp świeżego powietrza, stosować sztuczne oddychanie, tlen z dodatkiem 5—7% CO_2.

Tlenki azotu są tym bardziej niebezpieczne, że działanie ich nie uwidocznia się natychmiast, lecz dopiero po upływie pewnego czasu. Działają one przede wszystkim na błony śluzowe i drogi oddechowe, poza tym wywołują podrażnienie oczu, suchość w gardle, kaszel, czasem mdłości i wymioty. Zatrucia tlenkiem azotu są szczególnie niebezpieczne dla osób słabych na serce. Maksymalne dopuszczalne stężenie tego gazu w powietrzu wynosi ok. 0,005 mg/l. Stężenie 0,2—0,3 mg/l może zagrażać życiu zatrutego. Po zatruciu trzeba natychmiast zastosować oddychanie czystym tlenem, a ze względu na grożący obrzęk płuc i niedomagania w krążeniu należy unikać wszelkich wysiłków; zatrutemu należy zapewnić bezwzględny spoczynek. Chorego trzeba trzymać w cieple, owinąć w koce, stosować ciepłe okłady. Należy wezwać lekarza.

Poważne zatrucia chlorem zdarzają się wówczas, gdy stężenie chloru wynosi 0,2—0,3 mg/l. Nawet krótkotrwałe jego działanie w stężeniu 2,8 mg/l powoduje nagłą śmierć. Maksymalne dopuszczalne stężenie chloru w powietrzu wynosi 0,002 mg/l. Wdychanie chloru powoduje łzawienie, porażenie dróg oddechowych, wysięk płuc i osłabienie serca. Jeśli stężenie wdychanego chloru jest duże, występuje zanik oddychania, silny ból klatki piersiowej i utrata przytomności.

Zatrucie bromem poprzez drogi oddechowe jest podobne do zatrucia chlorem, wywołuje tylko silniejsze porażenie oczu i działa na wszystkie błony śluzowe.

Pierwsza pomoc polega na wyniesieniu zatrutego w pozycji leżącej na świeże powietrze i zastosowaniu sztucznego oddychania trwającego nawet

do 4 godz. Jeżeli zatruty jest przytomny, należy zastosować inhalacje rozcieńczonym amoniakiem i płukanie gardła roztworem węglanu sodowego.

Fosgen działa podobnie jak chlor, lecz jest ok. 15 razy bardziej niebezpieczny. Pierwsza pomoc, jak w zatruciach chlorem.

Dwutlenek siarki silnie drażni błony śluzowe, wywołując kaszel i kichanie. Organizm szybko się przyzwyczaja do działania SO_2 o słabym stężeniu. Dopuszczalne jest stężenie 0,02 mg/l. Zatrutego należy wynieść na świeże powietrze i zastosować inhalacje roztworem węglanu sodowego (pulweryzacja za pomocą pary).

Amoniak działa silnie na błony śluzowe oraz wywołuje łzawienie i zaognienie oczu, silny kaszel, palenie w gardle, mdłości i ataki duszności. Zatrutego należy wynieść na świeże powietrze, zastosować sztuczne oddychanie i, jeżeli jest przytomny, zastosować inhalacje rozcieńczonym kwasem octowym.

Cyjanowodór powstaje przez działanie mocnych kwasów na cyjanki, a także podczas działania stęż. kwasu siarkowego na żelazocyjanek potasowy. Zatrucie cyjanowodorem wymaga natychmiastowej pomocy lekarza. Jeżeli zatruty jest nieprzytomny, należy zastosować sztuczne oddychanie i środki nasercowe. W razie zatrucia cyjankiem należy spowodować wymioty, a następnie podać 250 ml wody zawierającej 10 ml 3-proc. wody utlenionej. W przypadkach zatrucia cyjankami lub cyjanowodorem podaje się roztwór tiosiarczanu sodowego lub stosuje się zastrzyki dożylne z roztworu tiosiarczanu sodowego albo błękitu metylenowego.

W razie zatrucia kwasami i zasadami żrącymi należy wezwać natychmiast lekarza, a tymczasem dawać duże ilości wody do picia, a następnie — odtrutkę uniwersalną złożoną z 2 części sproszkowanego węgla aktywnego, 1 części MgO i 1 części taniny, przy czym należy brać 1 łyżeczkę mieszaniny na szklankę ciepłej wody. Następnie podawać choremu napoje łagodzące, jak mleko, białko świeżego jaja, kleik owsiany lub nawet łyżkę oleju parafinowego.

Gdy do organizmu przez przewód pokarmowy dostaną się toksyczne ciecze organiczne, jak aceton, aldehyd mrówkowy, alkohol metylowy, amylowy, anilina itp., należy spowodować wymioty i podawać mleko oraz białko jaja kurzego.

Zatrucia stałymi ciałami toksycznymi, a więc przede wszystkim solami arsenu, rtęci, ołowiu, baru, są stosunkowo rzadkie. W przypadku takiego zatrucia należy spowodować wymioty i wezwać lekarza, który zastosuje płukanie żołądka. Przy zatruciach solami metali ciężkich w celu wywołania wymiotów należy podawać mleko lub białko kurze. W razie zatrucia związkami arsenu lub rtęci po wymiotach podać łyżkę od herbaty musztardy lub łyżkę stołową soli kuchennej, albo siarczanu cynkowego w ciepłej wodzie.

W każdym laboratorium w miejscu widocznym i łatwo dostępnym powinna znajdować się podręczna apteczka zawierająca następujące środki:

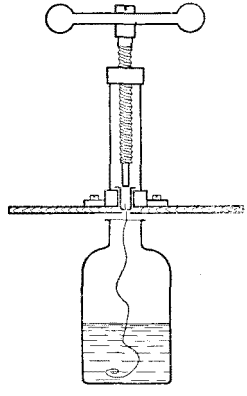
bandaże, gazę sterylizowaną, watę, plaster lepki, nożyczki, pincety, pipetki do zakraplania, wazelinę, olej rycynowy, oliwę, kwas borowy, kwaśny węglan sodowy, taninę, odtrutkę uniwersalną, igepon, maść tranową, butezynę, 1-proc. kwas octowy, 1-proc. kwas borowy, nasycony roztwór kwaśnego węglanu sodowego, 1-proc. roztwór kwaśnego węglanu sodowego, alkohol etylowy, 5-proc. spirytus salicylowy, glicerynę, benzynę lekką (*tw.* 80—100°), eter, krople walerianowe, cardiamid.

IV A. OCZYSZCZANIE I SUSZENIE ROZPUSZCZALNIKÓW

Opracował J. Cieślak

ETER

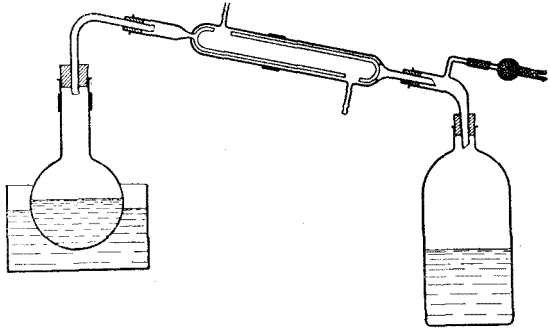
Techniczny produkt zanieczyszczony jest wodą, alkoholem i zależnie od czasu przechowywania oraz rodzaju opakowania zawiera zawsze mniej lub więcej nadtlenku. Jakościowo obecność nadtlenku można wykryć wstrząsając wobec skrobi kilka milimetrów eteru z taką samą ilością 2-proc. roztworu jodku sodowego albo potasowego zakwaszonego kilkoma kroplami kwasu solnego. Wystąpienie po pewnym czasie brunatnego zabarwienia dowodzi obecności nadtlenku w badanej próbce. W celu usunięcia nadtlenku wstrząsa się eter z roztworem soli żelazawych. Do przemycia 1 l eteru wystarcza 10—20 ml roztworu przyrządzonego z 30 g siarczanu żelazawego w 55 ml wody z dodatkiem kwasu siarkowego (3 g stęż. H_2SO_4 w 100 ml wody). Nadtlenek można także usunąć wstrząsając eter z nasyconym roztworem siarczynu sodowego lub podsiarczynu sodowego. Po przemyciu środkami redukującymi wytrząsa się eter z 0,5-proc. roztworem nadmanganianu potasowego w celu przeprowadzenia powstałych domieszek aldehydu octowego w kwas octowy. Następnie eter płucze się 5-proc. roztworem wodorotlenku sodowego i wodą. Eter przemyty wodą suszy się w ciągu 24 godz. granulowanym chlorkiem wapniowym stosując 150—200 g chlorku na 1 l eteru. Następnie odsącza się chlorek wapniowy na karbowanym sączku, a przesączony eter zbiera się do butli z ciemnego szkła. Do tak osuszonego eteru wkręca się ze specjalnej prasy (rys. 153) sód w postaci cienkiego drutu. Na 1 l eteru stosuje się około 5 g sodu. Prasa przed użyciem musi być zupełnie sucha. Po wkręceniu całej ilości sodu zamyka się butelkę korkiem z osadzoną w nim rurką z chlorkiem wapniowym. Prasę natychmiast po użyciu należy przemyć dokładnie alkoholem, aby usunąć z niej resztki sodu. Eter nad pierwszą porcją wkręconego sodu trzyma się tak długo, aż przestaną wydzielać się pę-



Rys. 153.

cherzyki wodoru (ok. 24 godz.). Następnie dodaje się jeszcze 2,5 g drutu sodowego i po 12 godz. przenosi się eter łącznie z sodem do kolby destylacyjnej lub kulistej i oddestylowuje znad sodu. Odbieralnik musi być zabezpieczony od dostępu wilgoci. Prostą aparaturę do destylacji niskowrzących bezwodnych rozpuszczalników przedstawiono na rys. 154.

Destylację większych ilości eteru znad sodu ze względów bezpieczeństwa prowadzi się w łaźni olejowej lub zamkniętej łaźni parowej w specjalnie do tego celu przeznaczonym pomieszczeniu. Destylat przechowuje



Rys. 154.

się w butli z ciemnego szkła i po wkręceniu około 1 g drutu sodowego zatyka rurką z chlorkiem wapniowym, osadzoną w szczelnym korku, oraz przechowuje go w chłodnym ciemnym miejscu. Tak przygotowany eter jest zupełnie bezwodny.

Należy pamiętać o tym, że podczas przechowywania czystego eteru i zlewek eterowych pod wpływem działania światła i tlenku powietrza powstaje w eterze nadtlenek o wzorze $(C_2H_5)_2O_2$, łatwo zapalny i silnie wybuchowy. Dlatego należy się zawsze wystrzegać destylacji większych ilości eteru bez wstępnego oczyszczenia jedną z podanych metod. Analogiczne własności charakteryzują wszystkie etery alifatyczne, lecz łatwość tworzenia nadtlenku maleje wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w rodnikach węglowodorowych eteru.

ALKOHOL ETYLOWY

Zwykły rektyfikowany spirytus zawiera 95,6% alkoholu i 4,4% wody. Skład ten charakteryzuje mieszaninę azeotropową odbieraną z kolumny destylacyjnej. Dalsze odwodnienie prowadzi się specjalnymi metodami.

W handlu znajduje się bezwodny alkohol odwodniony za pomocą azeotropowej destylacji z benzenem. Jest on zanieczyszczony drobną domieszką benzenu (dopuszczalna norma 0,05% wag.). W laboratorium odwodnienie rektyfikatu można przeprowadzić kilkoma sposobami. Alkohol etylowy 99,5-proc. otrzymuje się przez długotrwale (do 10 godz.) gotowanie z tlenkiem wapniowym. Techniczny tlenek wapniowy praży się uprzednio przez 1—2 godz. w piecu elektrycznym albo w naczyniu żelaznym. Na 1 l 95,6-proc. alkoholu umieszczonego w kolbie miedzianej albo szklanej poj. 2 l dodaje się 250 g tlenku wapniowego. Mieszaninę ogrzewa się przez 6 godz. pod chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w rurkę z tlenkiem wapniowym. Po oziębieniu i zmontowaniu aparatu do destylacji bezwodnych rozpuszczalników (rys. 154) oddestylowuje się 99,5-proc. alkohol.

Dalsze odwodnienie można przeprowadzić kilkoma metodami.

Metoda 1. Odwodnienie za pomocą magnezu. Metoda ta polega na reakcji magnezu z alkoholem. Wytworzony alkoholan magnezu hydrolizuje się wiążąc wodę zawartą w alkoholu:

$$Mg + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow Mg(OC_2H_5)_2 + H_2$$
$$Mg(OC_2H_5)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2\,C_2H_5OH$$

Do kolby kulistej poj. 1,5 l połączonej z chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z chlorkiem wapniowym nalewa się 75—100 ml 99,5-proc. alkoholu etylowego, dodaje 5 g drobnych wiórków magnezowych i 0,5 g jodu. Wywiązywanie wodoru rozpoczyna się na zimno albo po lekkim ogrzaniu. Ogrzewanie prowadzi do całkowitego rozpuszczania się magnezu. Reakcję można przyśpieszyć przez dodanie jeszcze 0,5 g jodu, jednak łączna ilość dodanego jodu nie powinna przekraczać 1 g. Po rozpuszczeniu się magnezu do kolby przez chłodnicę zwrotną wlewa się 900 ml 99,5-proc. alkoholu etylowego i ogrzewa go do wrzenia przez pół godziny. Oddestylowując alkohol należy pamiętać o zaopatrzeniu wylotu aparatury destylacyjnej w rurkę z $CaCl_2$. Pierwsze 25 ml destylatu trzeba odrzucić. Metodą tą otrzymuje się alkohol 99,95-proc.

Metoda 2. Odwodnienie za pomocą sodu i szczawianu etylu

$$(COOC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5ONa + 2\,H_2O \longrightarrow (COONa)_2 + 4\,C_2H_5OH$$

Do kolby kulistej poj. 1,5 l połączonej chłodnicą zwrotną wlewa się 1 l 99,5-proc. alkoholu etylowego, dodaje stopniowo 7 g sodu i zamyka chłodnicę rurką z $CaCl_2$. Po reakcji z sodem dodaje się 25 g suchego szczawianu etylu, ogrzewa mieszaninę do wrzenia przez 2 godz. i oddestylowuje się alkohol. W destylacie zawartość wody nie przekracza 0,05%. Alkohol 99,95-proc. jest bardzo higroskopijny.

ALKOHOL METYLOWY

Dobrze oczyszczony handlowy produkt zawiera 0,02% acetonu i 0,1% wody. W technicznym alkoholu metylowym zanieczyszczenia te mogą przekroczyć 0,6%, a nawet 1%.

Ze względu na małą zawartość wody alkoholu metylowego nie odwadnia się tlenkiem wapniowym.

W celu otrzymania 99,95-proc. alkoholu metylowego, handlowy produkt poddaje się destylacji z deflegmatorem zbierając frakcję wrzącą w temp. 64^0_{760} i odwadnia magnezem (jak przy otrzymywaniu bezwodnego alkoholu etylowego). Oczyszczanie wstępne od drobnych domieszek acetonu można przeprowadzić w następujący sposób: mieszaninę 500 ml alkoholu metylowego, 25 ml furfurolu i 60 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 6 do 12 godz. i oddestylowuje alkohol metylowy przez sprawną kolumnę. W kolbie pozostaje żywica wytworzona z furfurolu i acetonu.

ACETON

Techniczny produkt zanieczyszczony jest metanolem i wodą. Można go oczyścić kilkoma sposobami.

Metoda 1. Do 700 ml acetonu w kolbie poj. 1 l dodaje się roztworu 3 g azotanu srebra w 20 ml wody, następnie 20 ml 1 n roztworu wodorotlenku sodowego i mieszaninę wstrząsa się przez 10 minut. Osad odsącza się i przesącz suszy siarczanem wapniowym. Aceton po wysuszeniu destyluje się przez deflegmator. Czysty aceton wrze w temp. $56{,}2^0_{760}$.

Metoda 2. Metodę tę stosuje się do oczyszczania znacznych ilości acetonu. Polega ona na ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną acetonu ze stałym nadmanganianem potasowym, który dodaje się porcjami aż do otrzymania trwałego fioletowego zabarwienia roztworu. Następnie dodaje się bezwodnego węglanu potasowego lub siarczanu wapniowego, sączy i oddestylowuje aceton przez sprawną kolumnę.

Metoda 3. 100 g czystego sproszkowanego jodku sodowego rozpuszcza się na gorąco w 400 ml acetonu i roztwór gwałtownie oziębia w mieszaninie lodu z solą do temp. —8°. Wykrystalizowany stały produkt przyłączenia jodku sodowego do acetonu o wzorze $NaJ \cdot 3C_3H_6O$ odsącza się i przenosi do kolby destylacyjnej. Podczas łagodnego ogrzewania sól ulega rozkładowi i czysty aceton oddestylowuje się do odbieralnika. Zregenerowany jodek sodowy nadaje się do ponownego użycia.

BENZEN

Techniczny produkt zawiera nieznaczną domieszkę wody (do 0 02%) i małą ilość tiofenu oraz inne domieszki. Tiofen (*tw.* 84°) nie daje się

oddzielić od benzenu przez destylację frakcyjną ani też przez krystalizację (wymrożenie). Jakościowo obecność tiofenu wykrywa się za pomocą reakcji z izatyną: 3 ml benzenu wstrząsa się z roztworem 10 mg izatyny w 10 ml stężonego kwasu siarkowego. Wystąpienie po pewnym czasie intensywnej niebieskozielonej barwy dowodzi obecności tiofenu. Najprostsza metoda usuwania tiofenu polega na wstrząsaniu benzenu ze stężonym kwasem siarkowym. Na 1 l benzenu zużywa się 100—150 ml kwasu. Benzen przemywa się kwasem dotąd, aż w pobranej próbce reakcja z izatyną da wynik ujemny. Po oddzieleniu warstwy kwasu benzen przemywa się wodą, 10-proc. roztworem sody i znowu wodą. Następnie suszy się go chlorkiem wapniowym i po odsączeniu destyluje zbierając frakcję wrząca w temp. $80^0{}_{760}$. Oczyszczony benzen przechowuje się nad sodem.

ETER NAFTOWY

Eter naftowy wrze w temp. 40—60°. Wyższe frakcje wrzące w temp. 60—130° noszą nazwę benzyny, frakcje zaś wrzące w temp. 130—200° — ligroiny. Każda frakcja jest mieszaniną węglowodorów alifatycznych. Niższe węglowodory — butan i pentan — znajdują się głównie we frakcji wrzącej w temp. 20—40°, rzadko używanej ze względu na niską temperaturę wrzenia.

Techniczny eter naftowy zawiera domieszki węglowodorów nienasyconych. Oczyszcza się go podobnie jak benzen przez wstrząsanie ze stęż. kwasem siarkowym. Po oddzieleniu eter naftowy przemywa się nasyconym roztworem nadmanganianu potasowego w 10-proc. kwasie siarkowym aż do uzyskania trwałego fioletowego zabarwienia warstwy wodnej. Po przemyciu wodą suszy się go chlorkiem wapniowym, destyluje i przechowuje nad sodem.

OCTAN ETYLU

Techniczny produkt oprócz wody zawiera duże ilości alkoholu i kwasu octowego. Oczyszcza się go przez zobojętnienie taką samą objętością 5-proc. roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Następnie wstrząsa się go w rozdzielaczu z nasyconym roztworem chlorku wapniowego w celu usunięcia resztek alkoholu. Suszy się granulowanym chlorkiem wapniowym lub siarczanem magnezowym i po przesączeniu destyluje. Czysty octan etylu wrze w temp. $77^0{}_{760}$.

Zupełnie bezwodny octan etylu można otrzymać destylując go znad pięciotlenku fosforu.

SIARCZEK WĘGLA

Jest to rozpuszczalnik bardzo niebezpieczny w użyciu. Działa jako silna trucizna na układ nerwowy i krwionośny. Siarczek węgla jest najłatwiej palny spośród znanych rozpuszczalników. W bardzo szerokich granicach daje mieszaniny wybuchowe z powietrzem. Zastosowanie tego rozpuszczalnika w laboratorium w miarę możności należy ograniczyć do minimum. Handlowy produkt zawsze wymaga oczyszczenia.

Techniczny siarczek węgla wstrząsa się z trzema porcjami 0,5-proc. roztworu nadmanganianu potasowego w ciągu 3 godz. Następnie wstrząsa się go dwukrotnie z rtęcią (łącznie 6 godz.) i w końcu przemywa 0,25-proc. roztworem siarczanu rtęci. Po przemyciu suszy się go chlorkiem wapniowym i destyluje z łaźni wodnej. Temperatura wrzenia wynosi 46,5°.

PIRYDYNA

Techniczna pirydyna otrzymywana ze smoły pogazowej oprócz wody zawiera szereg domieszek. Najlepszą metodą oczyszczania, opłacalną tylko na skalę techniczną, jest destylacja azeotropowa z dodatkiem benzenu. Zupełnie bezwodną pirydynę można otrzymać tylko bezpośrednio z kolumny rektyfikacyjnej. Sucha pirydyna jest tak silnie higroskopijna, że odciąga wodę z uwodnionego chlorku wapnia. Należy przechowywać ją w dobrze zalakowanych lub zatopionych naczyniach.

Laboratoryjna metoda oczyszczania produktu handlowego polega na wyodrębnieniu i rozłożeniu związku addycyjnego pirydyny z chlorkiem cynkowym. 500 ml świeżo przedestylowanej pirydyny dodaje się do roztworu 424 g chlorku cynkowego w 365 ml wody, 173 ml stężonego kwasu siarkowego i 345 ml 95,6-proc. alkoholu. Po pewnym czasie krystalizuje z roztworu sól addycyjna o wzorze $2C_5H_5N$, $ZnCl_2$. Odsącza się ją i krystalizuje dwukrotnie z bezwodnego alkoholu. Wolną aminę otrzymuje się rozkładając sól roztworem wodorotlenku sodowego. Na 100 g soli zużywa się 26,7 g wodorotlenku sodowego. Pirydynę sączy się i suszy stałym wodorotlenkiem potasowym lub tlenkiem barowym. Destylacja frakcyjna daje względnie suchy produkt nie zawierający domieszek, o *tw.* 115,3°. Jako przedgon odbiera się azeotrop pirydyny z wodą.

NITROBENZEN

Nitrobenzen jest doskonałym rozpuszczalnikiem dla wielu trudno rozpuszczalnych związków organicznych, wykazuje jednak słabe własności utleniające. Techniczny produkt może zawierać dwunitrobenzen.

Nitrobenzen oczyszcza się przez destylację z parą wodną. Destylat oddzielony od wody suszy się chlorkiem wapniowym i destyluje. Czysty związek wrze w temp. 210^0_{760}.

SYMETRYCZNY CZTEROCHLOROETAN

Czterochloroetanu używa się do krystalizacji związków bardzo trudno rozpuszczalnych w innych rozpuszczalnikach. Zaletą jego jest brak własności utleniających, które wykazuje nitrobenzen.

Techniczny produkt oczyszcza się przez ogrzewanie ze stężonym kwasem siarkowym na łaźni wodnej. Na 100 ml czterochloroetanu stosuje się 8—10 ml stężonego kwasu siarkowego i w celu lepszego przemycia miesza się mechanicznie. Po dekantacji zlewa się górną warstwę czterochloroetanu i czynność tę powtarza tak długo, aż warstwa kwasu pozostanie bezbarwna lub prawie bezbarwna. Następnie czterochlorcetan destyluje się z parą wodną, suszy chlorkiem wapniowym lub wyprażonym węglanem potasowym, poddaje destylacji i zbiera frakcję wrzącą w temp. 145—147°.

CHLOROFORM

Handlowy produkt zawiera zawsze ok. 1% alkoholu etylowego, który dodaje się jako stabilizatora.

Chloroform oddziela się od alkoholu przez kilkakrotne wstrząsanie z dwukrotnie mniejszą objętością wody. Po oddzieleniu dolnej warstwy suszy się ją chlorkiem wapniowym przez 24 godz. i destyluje.

Inna metoda oczyszczania polega na dwu- lub trzykrotnym wytrząsaniu chloroformu z małą ilością stężonego kwasu siarkowego. Na 100 ml chloroformu stosuje się 5 ml stężonego kwasu. Po oddzieleniu chloroformu od warstwy kwaśnej przemywa się go wodą, suszy i destyluje. Czysty związek wrze w temp. 61^0_{760}. Produkt uwolniony od alkoholu należy przechowywać w butelkach z ciemnego szkła, gdyż światło katalizuje reakcję powstawania fosgenu.

CZTEROCHLOREK WĘGLA

Techniczy produkt zawiera do 4% dwusiarczku węgla. W celu oczyszczenia 1 l czterochlorku wstrząsa się w ciągu 0,5 godz. w temp. 50—60° z roztworem 60 g wodorotlenku potasowego w 60 ml wody i 100 ml alkoholu. Po przemyciu wodą oczyszczanie powtarza się zmniejszając do połowy ilość roztworu wodorotlenku potasowego. Resztki alkoholu z czterochlorku węgla wiąże chlorek wapniowy. Czterochlorek węgla suszy się stałym $CaCl_2$, sączy i przesącz destyluje. Czysty związek wrze w temp. $76{,}5^0_{760}$.

DIOKSAN

Handlowy produkt zawiera zawsze oprócz wody małe domieszki aldehydu octowego i acetalu glikolu.

Metoda oczyszczania dioksanu polega na rozłożeniu acetalu kwasem solnym. Do 1 l technicznego produktu dodaje się roztwór składający się z 14 ml stęż. kwasu solnego i 100 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 6—10 godz. pod chłodnicą zwrotną. W czasie ogrzewania przepuszcza się przez aparaturę powolny strumień azotu, w celu usunięcia tworzącego się aldehydu octowego. Po oziębieniu dodaje się do roztworu tyle stałego wodorotlenku potasowego, aż przestanie się on rozpuszczać. Warstwę wodną oddziela się i dioksan suszy wodorotlenkiem potasowym w ciągu 24 godz. Po osuszeniu wstępnym ogrzewa się go w ciągu 6—12 godz. z sodem pod chłodnicą zwrotną. Czysty dioksan destyluje się znad sodu. *Tw.* wynosi 101 5°, *tt.* zaś 12°. Oczyszczony dioksan należy izolować od zetknięcia z powietrzem.

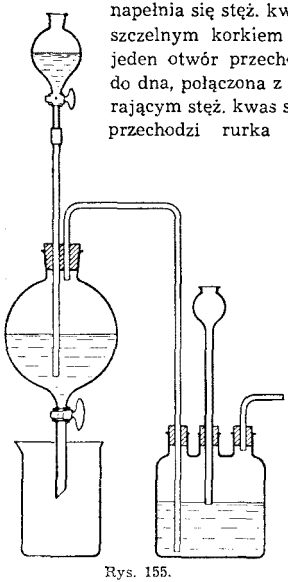
IV B. OTRZYMYWANIE SUBSTANCJI POMOCNICZYCH

Opracował J. Cieślak

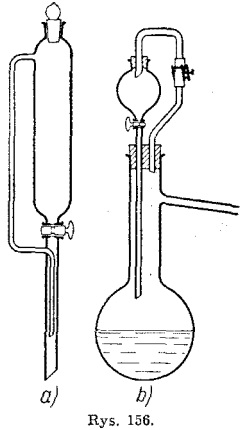
CHLOROWODOR

Chlorowodór można otrzymać z salmiaku w kawałkach i stęż. kwasu siarkowego w aparacie Kippa. Boczną rurkę odpływową aparatu łączy się z płuczką zawierającą stęż. kwas siarkowy.

Chlorowodór ze stęż. kwasu solnego i siarkowego otrzymuje się w aparaturze przedstawionej na rys. 155. Rozdzielacz poj. 500 ml do połowy napełnia się stęż. kwasem siarkowym ($d = 1{,}84$) i zamyka się szczelnym korkiem gumowym z dwoma otworami. Przez jeden otwór przechodzi kapilara szklana sięgająca prawie do dna, połączona z mniejszym wkraplaczem (100 ml) zawierającym stęż. kwas solny ($d = 1{,}19$). Przez drugi otwór korka przechodzi rurka szklana łącząca większy rozdzielacz



Rys. 155.



Rys. 156.

z płuczką zawierającą stęż. kwas siarkowy. Aparaturę należy zmontować w ten sposób, ażeby rurka kapilarna wypełniona była kwasem solnym. Szybkość wywiązywania chlorowodoru reguluje się szybkością wkraplania kwasu solnego do kwasu siarkowego.

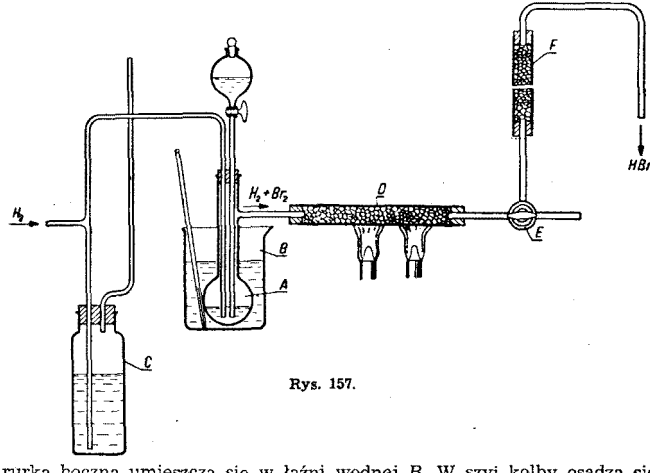
Wydajność: 30—33 g chlorowodoru ze 100 ml kwasu solnego.

Chlorowodór można również otrzymywać z chlorku sodowego i stęż. kwasu siarkowego. Do kolby destylacyjnej poj. 500 ml wsypuje się 500 g soli kuchennej i zwilża ją kwasem solnym. Rurkę odpływową łączy się z płuczką ze stęż. kwasem siarkowym. Szyję kolby zamyka się korkiem gumowym z dwoma otworami. Przez jeden otwór wprowadza się rurkę odpływową wkraplacza zawierającego stęż. kwas siarkowy. Przez drugi otwór przeprowadza się rurkę łączącą kolbę z wkraplaczem (rys. 156). Prostszy wkraplacz tego typu przedstawiono na rys. 156a. Kolbę destylacyjną ogrzewa się palnikiem przez siatkę z azbestem. Po otwarciu kranu wkraplacza kwas siarkowy spływa do kolby, w której tworzy się chlorowodór.

Wydajność: ok. 30 g chlorowodoru z 60 g soli kuchennej.

BROMOWODOR

Bromowodór można otrzymywać bezpośrednio z pierwiastków przez przepuszczanie mieszaniny pary bromu z wodorem przez rozgrzaną rurę wypełnioną kawałkami porowatej porcelany. Aparatura przedstawiona jest na rys. 157. Kolbę destylacyjną *A* poj. 100 ml z prostopadle odgiętą



Rys. 157.

rurką boczną umieszcza się w łaźni wodnej *B*. W szyi kolby osadza się za pomocą gumowego korka wkraplacz poj. 50 ml, którego rurka odpływowa sięga do dna kolby. Kolbę łączy się z flaszką *C* zawierającą

wodę. Rurka łącząca ma boczne odgałęzienie służące do doprowadzania wodoru z butli lub aparatu Kippa. Flaszka jest zaopatrzona w rurkę bezpieczeństwa, którą należy połączyć przewodem gumowym z dobrze działającym wyciągiem. Na odpływowej rurce kolby destylacyjnej osadza się na gumowym korku rurę *D* z trudno topliwego szkła o średnicy 20 mm i długości 30—40 cm, wypełnioną kawałkami porowatej porcelany. Rurę tę łączy się za pomocą kranu trójdrożnego *E* z rurą grubościenną *F*, wypełnioną wiórkami miedzi (dług. ok. 60 cm, ϕ 20 mm), obustronnie zamkniętą korkami z waty szklanej. Pochłaniacz bromu posiada przewód do odprowadzania bromowodoru. Przez tak zmontowaną aparaturę przepuszcza się strumień wodoru w celu całkowitego usunięcia z niej powietrza; następnie zamyka się dopływ wodoru, rozpoczyna wkraplanie bromu do kolby, ogrzewa rurę z porcelaną w łaźni wodnej o temp. 38° i otwiera dopływ wodoru. Brom z wodorem przepływając przez rozgrzaną porcelanę reagują ze sobą. Wytworzony bromowodór z nadmiarem bromu dostaje się do rury *F* z wiórkami miedzi wiążącymi brom. Szybkość wywiązywania bromowodoru reguluje strumień wodoru przepływający przez kolbę *A*. Posługując się opisanym aparatem można uzyskać do 300 g gazu na godzinę. Co pewien czas należy wymienić zużytą miedź z pochłaniacza *F*. Zamiast pochłaniacza z miedzią można użyć płuczki z roztworem fenolu w czterochlorku węgla.

W celu otrzymywania bromowodoru z bromu, fosforu i wody do kolby destylacyjnej wprowadza się 1 część wagową czerwonego fosforu w 2 częściach wody i ostrożnie wkrapla, ciągle wstrząsając, 10 ml bromu (1 ml = = 3,12 g Br_2). Wydzielający się bromowodór przepuszcza się przez U-rurkę wypełnioną warstwami azbestu i czerwonego fosforu zwilżonego wodą. Reakcję można przyśpieszyć przez lekkie podgrzanie kolby.

JODOWODÓR

Syntezę jodowodoru z jodu i wodoru wykonywa się w sposób następujący. Małą kolbę destylacyjną zamyka się korkiem osadzonym na rurce szklanej, sięgającej prawie do dna kolby. Wystający koniec rurki łączy się poprzez dwie płuczki zawierające stężony kwas siarkowy ze źródłem wodoru (butla lub aparat Kippa). Do kolbki należy wsypać odpowiednią ilość jodu. Rurkę odpływową kolby destylacyjnej łączy się z rurą szklaną z trudno topliwego szkła o ϕ 20 mm i długości około 70 cm. Rurę wypełnia się do połowy azbestem platynowanym i łączy drugi jej koniec z U-rurką zawierającą naprzemian luźne warstwy azbestu i czerwonego fosforu zwilżonego wodą. Do drugiego otworu U-rurki dołącza się rurkę odpływową do pobierania gazu. Przez tak zmontowany aparat przepuszcza się wodór aż do całkowitego usunięcia powietrza, po czym rurę

z azbestem ogrzewa się szerokim motylkowym palnikiem. Kolbę z jodem ogrzewa się na łaźni wodnej. Nie zmieniony jod osadza się w zimnej części rury wypełnionej azbestem platynowanym, a jego resztki są pochłaniane w U-rurce. Zależnie od potrzeby można wydzielający się jodowodór absorbować w wodzie lub używać go do reakcji w stanie gazowym.

Jodowodór gazowy można również otrzymywać przez powolne wkraplanie roztworu 2 części wagowych jodu w 1 części kwasu jodowodorowego o gęstości 1,7 do nadmiaru czerwonego fosforu zwilżonego wodą. Jodowodór gazowy wydziela się na zimno. Szybkość wywiązywania się jodowodoru można zwiększyć przez słabe ogrzewanie.

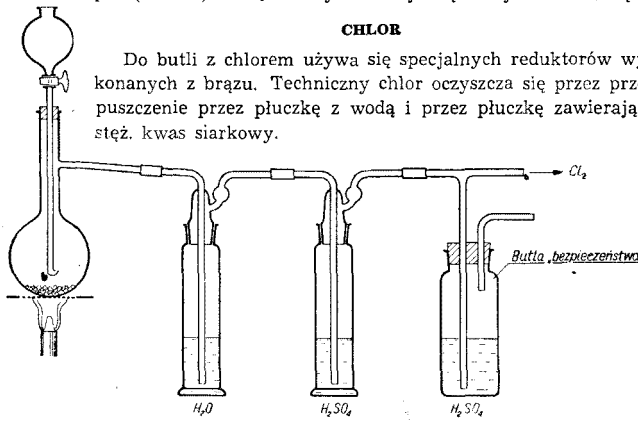
CYJANOWODÓR

Cyjanowodór jest jedną z najsilniejszych trucizn gazowych. Podczas wytwarzania cyjanowodoru należy stosować jak największą ostrożność.

Do kolby destylacyjnej wlewa się roztwór 101,5 g technicznego 96-proc. cyjanku sodowego w 250 ml wody. W szyjce kolby osadza się w szczelnym korku gumowym mały wkraplacz zawierający 50-proc. kwas siarkowy. Rurkę odpływową kolby łączy się z U-rurką zawierającą stały chlorek wapniowy, zanurzoną w łaźni wodnej o temp. 30—40°. Drugi otwór U-rurki łączy się z rurką odprowadzającą gaz do aparatury reakcyjnej. Kwas należy wkraplać bardzo powoli. W czasie wkraplania kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej. Cyjanowodór łatwo można skroplić (*tw.* 26°) w wężownicy szklanej oziębionej lodem z solą.

CHLOR

Do butli z chlorem używa się specjalnych reduktorów wykonanych z brązu. Techniczny chlor oczyszcza się przez przepuszczenie przez płuczkę z wodą i przez płuczkę zawierającą stęż. kwas siarkowy.



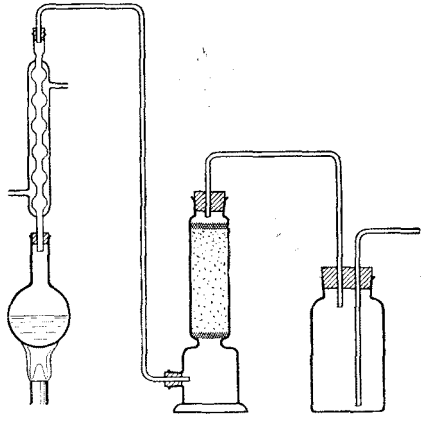
Rys. 158.

Na małą skalę można chlor wytwarzać m. in. w aparaturze przedstawionej na rys. 158. Otrzymuje się go przez działanie stęż. kwasu solnego na stały nadmanganian potasowy. Z 1 g nadmanganianu potasowego otrzymuje się 1,12 g Cl_2, co odpowiada zużyciu 6,2 ml stęż. kwasu solnego.

Wywiązujący się chlor przepuszcza się przez płuczki z wodą i stęż. kwasem siarkowym. Za ostatnią płuczką włącza się butlę bezpieczeństwa wg załączonego rysunku. Reguluje ona do pewnego stopnia ciśnienie wywiązującego się chloru. Kolbę należy co pewien czas wstrząsać i po wkropleniu kwasu łagodnie ogrzewać. Chlor jest silnie trujący, a więc aparatura do jego wywiązywania musi znajdować się pod dobrze działającym wyciągiem.

AMONIAK

Małe ilości gazowego amoniaku otrzymuje się przez ogrzanie 25-proc. handlowego wodnego roztworu amoniaku. Urządzenie do tego celu pokazane jest na rys. 159. Roztwór 25-proc. amoniaku w wodzie ogrzewa się w kolbie, a wydzielający się amoniak poprzez chłodnicę przechodzi do kolumny wypełnionej wapnem sodowym lub tlenkiem wapniowym. Poza kolumną umieszcza się suchą flaszkę bezpieczeństwa. Podczas zbyt silnego ogrzewania kolby i słabej absorpcji pary wodnej w kolumnie osuszającej, para wodna może przejść aż do flaszki bezpieczeństwa. W tym przypadku należy zmniejszyć ogrzewanie i zmienić zużyte wypełnienie kolumny.



Rys. 159.

Amoniak gazowy znajduje się w handlu w butlach stalowych. Reduktor do amoniaku powinien być stalowy lub żelazny, a nie z brązu lub mosiądzu. Amoniak przepuszcza się przez płuczkę wypełnioną roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego (0,2 g KOH w 12 ml wody).

DWUTLENEK WĘGLA

W laboratorium CO_2 wywiązuje się najczęściej w aparacie Kippa, wypełnionym kawałkami marmuru i kwasem solnym (rozc. 1 : 1). Wydzielający się gaz przepuszcza się przez płuczkę z wodą lub z roztworem węglanu sodowego i osusza w drugiej płuczce wypełnionej stęż. kwasem siarkowym.

Większe ilości dwutlenku węgla najlepiej jest pobierać z butli. Gaz techniczny należy oczyścić przepuszczając go przez dwie płuczki ze stęż. kwasem siarkowym. Dwutlenek węgla pobierany z butli zawiera zawsze małe domieszki powietrza, tak że nie nadaje się do pewnych celów, np. do ilościowego oznaczania azotu, jako obojętne środowiska reakcji itp. W pewnych przypadkach używa się dwutlenku węgla w postaci stałej jako tzw. „suchego lodu" (np. podczas reakcji Grignarda, do łaźni oziębiających itp.).

W handlu znajduje się suchy lód w postaci prasowanych cegiełek.

TLENEK WĘGLA

Gaz ten najczęściej otrzymuje się działając stęż. kwasem siarkowym na 90-proc. kwas mrówkowy.

Prostą aparaturę służącą do tego celu przedstawiono na rys. 156b.

Kolba destylacyjna poj. 500 ml umieszczona na łaźni wodnej zawiera 125 g stęż. kwasu siarkowego. Do wkraplacza wlewa się 85 g 90-proc. kwasu mrówkowego. Z kolbą destylacyjną łączy się dwie płuczki zawierające stęż. kwas siarkowy. Po podgrzaniu kolby do temp. 70—80° rozpoczyna się wkraplanie kwasu mrówkowego. Wywiązujący się tlenek węgla zawiera oprócz wody dwutlenek siarki i dwutlenek węgla. W celu dokładniejszego oczyszczenia należy za płuczkami ze stęż. kwasem siarkowym włączyć do aparatury kolumnę wypełnioną stałym wodorotlenkiem sodowym albo potasowym.

Tlenek węgla jest bezbarwnym, bardzo silnie trującym gazem (zatruwa krew). Aparatura do jego wywiązywania musi znajdować się pod dobrze działającym wyciągiem.

DWUTLENEK SIARKI

Dwutlenek siarki otrzymuje się przez wkraplanie rozcieńczonego kwasu siarkowego do kwaśnego lub obojętnego siarczynu sodowego.

Nieduże ilości dwutlenku siarki można otrzymać przez redukcję kwasu siarkowego węglem. Kolbę destylacyjną ze szkła jenajskiego lub ...anowego, z szeroką szyją, napełnia się do połowy objętości stęż. kwa...kowym i wsypuje grubo zmielony węgiel drzewny. Rurkę kolby

łączy się z płuczką wypełnioną wodą, a następnie z płuczką zawierającą stęż. kwas siarkowy. Po szczelnym zatkaniu szyi kolby ogrzewa się ją na łaźni powietrznej. Szybkość wywiązywania się dwutlenku siarki reguluje się wielkością płomienia.

W handlu dwutlenek siarki znajduje się w butlach stalowych. Gaz techniczny osusza się w płuczce ze stęż. kwasem siarkowym.

SIARKOWODÓR

Siarkowodór otrzymuje się w aparacie Kippa przez działanie kwasu solnego (1 : 3) na techniczny siarczek żelaza. Do oczyszczania od chlorowodoru służy płuczka z wodą. Tak otrzymany siarkowodór zawiera zawsze znaczne domieszki wodoru powstającego na skutek działania kwasu solnego na żelazo obecne zawsze w technicznym siarczku. Oczyszczanie od wodoru jest bardzo uciążliwe, lecz obecność jego w siarkowodorze używanym do celów preparatywnych nie ma istotnego znaczenia.

Siarkowodór jest silną trucizną i dlatego aparat Kippa służący do jego otrzymywania powinien zawsze znajdować się pod dobrze działającym wyciągiem.

FOSGEN

Fosgen znajduje się w handlu w stalowych butlach lub w postaci 12,5-proc. roztworu w toluenie. Ze względu na bardzo silne własności trujące używanie fosgenu do celów preparatywnych wymaga specjalnych środków ostrożności. Nadmiar gazu uchodzący z naczyń reakcyjnych należy zawsze pochłaniać w płuczkach zawierających 20-proc. roztwór wodorotlenku sodowego.

Małe ilości fosgenu można otrzymać działając stęż. kwasem siarkowym na czterochlorek węgla.

Kwas siarkowy 100-proc. wlewa się do kolby kulistej. W szyi kolby osadza się kulkową chłodnicę zwrotną zamkniętą korkiem o dwóch otworach. W jednym z nich umieszcza się wkraplacz, przez drugi przeprowadza się rurkę odprowadzającą wydzielający się gaz do naczynia pochłaniającego wypełnionego toluenem. Do kwasu siarkowego dodaje się ziemi okrzemkowej w ilości 2% jego masy. Wkraplacz napełnia się czterochlorkiem węgla. Kolbę z kwasem ogrzewa się na łaźni olejowej do temp. 120—130° i rozpoczyna wkraplanie czterochlorku węgla. Wywiązujący się fosgen rozpuszcza się całkowicie w toluenie.

AZOT

Techniczny azot, dostarczany w butlach stalowych, zawiera zawsze ok. 3% tlenu. Azot przede wszystkim znajduje zastosowanie jako obo-

jętne środowisko reakcyjne dla substratów wrażliwych na utlenianie. Tlen można usunąć przepuszczając techniczny azot przez płuczki z odpowiednim wypełnieniem. Najprostszym absorbentem tlenu jest alkaliczny roztwór pirogalolu (15 g pirogalolu w 100 ml 50-proc. wodorotlenku sodowego) lub roztwór 20 g wodorotlenku potasowego w 100 ml wody, zawierający 2 g antrachinono-β-sulfonianu sodowego i 15 g technicznego „hydrosulfitu" (podsiarczynu sodowego). Najlepszym jednak wypełnieniem płuczki jest miedź zanurzona w amoniakalnym roztworze węglanu amonowego. Rozpuszcza się 50 g węglanu amonowego w 50 ml wody i dodaje 100 ml 25-proc. roztworu amoniaku. Do tego roztworu wrzuca się siatkę miedzianą lub grube wiórki miedziane. W obecności tlenu tworzą się błękitne sole kompleksowe miedzi dwuwartościowej. Odczynnik regeneruje się samorzutnie. Miedź dwuwartościowa pod wpływem miedzi redukuje się do jednowartościowej. Płuczka przygotowana do absorpcji tlenu powinna być bezbarwna.

WODÓR

Gaz techniczny z butli zawiera ślady tlenu, które można usunąć przepuszczając go przez rozgrzaną rurę wypełnioną azbestem platynowanym lub przez odpowiednio przyrządzony roztwór podsiarczynu (patrz **Azot**). Użycie ciekłych absorbentów wymaga dodatkowego osuszenia wodoru przepuszczając go przez płuczki ze stęż. kwasem siarkowym. Do wywiązywania małych ilości wodoru służy aparat Kippa. Wodór otrzymuje się w reakcji cynku z 2n kwasem siarkowym. Do suszenia i oczyszczenia tak otrzymanego gazu stosuje się płuczkę z wodą i płuczkę ze stęż. kwasem siarkowym.

KWAS BROMOWODOROWY

Otrzymuje się go przez działanie stęż. kwasu siarkowego na bromek potasowy. Do litrowej kolby wlewa się roztwór 240 g bromku potasowego w 400 ml wody i oziębia się go w mieszaninie lodu z solą. Z wkraplacza wkrapla się bardzo powoli 150 ml stęż. kwasu siarkowego. Temperatura mieszaniny reakcyjnej nie powinna przekraczać 75°. Ciecz po reakcji oziębia się, odsącza siarczan potasowy przez azbest lub watę szklaną. Przesącz poddaje się destylacji frakcyjnej. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 124—127°. Destylat zawiera ślady kwasu siarkowego. Redestylacja znad bromku barowego daje czysty produkt. Zebrany w temp. 126° azeotrop zawiera 46—48% czystego bromowodoru.

Do destylacji kwasu bromowodorowego należy używać zestawu szlifowego albo korków parafinowanych, lub okrytych cynfolią.

KWAS JODOWODOROWY

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1,5 l zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym umieszcza się 480 g jodu i 600 ml wody. Do jednego z bocznych otworów kolby wprowadza się rurkę osadzoną w szczelnym korku gumowym i sięgającą do dna kolby. Drugi koniec rurki łączy się z płuczką z wodą, połączoną z kolei z aparatem Kippa, wytwarzającym siarkowodór. Drugi boczny otwór kolby reakcyjnej za pomocą rurki szklanej łączy się z naczyniem zawierającym 5-proc. roztwór wodorotlenku sodowego. Po uruchomieniu mieszadła wprowadza się szybki strumień siarkowodoru. Po kilku godzinach roztwór przybiera barwę żółtą lub odbarwia się całkowicie. Wytrąconą siarkę odsącza się na lejku przez watę szklaną. Przesącz ogrzewa się aż do zaniku reakcji na siarkowodór (próba z $(CH_3COO)_2Pb$) i destyluje zbierając frakcję wrzącą w temp. 125,5—126,5°. Azeotrop jest 57-proc. roztworem jodowodoru.

Wydajność: 785 g (90% wyd. teor.).

Wszystkie korki należy przed użyciem uszczelnić parafiną od zewnątrz. Wskazane jest użycie zestawu szlifowego, zwłaszcza do destylacji jodowodoru.

Kwas jodowodorowy należy przechowywać w ciemnej butelce z doszlifowanym korkiem.

KWAS CHLOROSULFONOWY

Świeżo stopione 40-proc. oleum wprowadza się do kolby destylacyjnej z trudno topliwego szkła, zanurzonej w mieszaninie oziębiającej. Przez rurkę sięgającą do dna kolby wprowadza się dobrze osuszony gazowy chlorowodór tak długo, jak długo jest on pochłaniany przez oleum. Następnie mieszaninę reakcyjną destyluje się zbierając frakcję w zakresie temperatur od 145—155°. Destylat zwykle słabo zabarwiony oczyszcza się przez powtórną destylację w temp. 149—151°.

Wydajność: 95—98% wyd. teor.

Kwas chlorosulfonowy jest jednym z najmocniejszych kwasów. Działa on korodująco na gumę i korek. Do jego otrzymywania niezbędny jest zestaw szlifowy.

CHLOREK TIONYLU

Odważoną ilość pięciochlorku fosforu wsypuje się do kolby kulistej. W szyi kolby osadza się chłodnicę zwrotną i rurkę szklaną sięgającą do dna kolby. Wystający koniec rurki łączy się z aparaturą do wytwarzania dwutlenku siarki. W celu osuszenia dwutlenku siarki przepuszcza się go

przez dwie płuczki ze stęż. kwasem siarkowym. Po wprowadzeniu strumienia dwutlenku siarki do kolby z PCl_5 rozpoczyna się egzotermiczna reakcja. Stały pięciotlenek fosforu w miarę zachodzącej reakcji zamienia się w ciecz. Pod koniec reakcji kolbę należy lekko wstrząsnąć i ogrzewać dotąd, aż cała mieszanina reakcyjna upłynni się.

Chlorek tionylu oddestylowuje się (*tw.* 79°) od pozostającego w kolbie reakcyjnej tlenochlorku fosforu (*tw.* 107°) i oczyszcza przez powtórną destylację używając sprawnie działającego deflegmatora.

Wydajność: ok. 50% wyd. teor.

Chlorek tionylu jest substancją rozkładającą się bardzo łatwo w obecności wody lub pary wodnej. Na powietrzu „dymi". Aparatura do jego wytwarzania i oczyszczania musi być zupełnie sucha. Wskazane jest użycie zestawów szlifowych.

CHLOREK SULFURYLU

W celu otrzymania tego związku można wykorzystać swoiste katalityczne działanie kamfory. Do niedużej kolby kulistej wprowadza się 10 g kamfory rozbitej na drobne kawałki. Kolbę zatyka się korkiem z dwoma otworami. Przez jeden z nich wprowadza się rurkę szklaną, sięgającą do dna naczynia, przez drugi otwór — chłodnicę zwrotną, której wylot połączony jest z dobrze działającym wyciągiem. Przez rurkę szklaną wprowadza się powolny strumień suchego dwutlenku siarki, który prawie całkowicie jest absorbowany przez kamforę. Kamfora w miarę wprowadzania dwutlenku siarki powoli upłynnia się. Po wysyceniu dwutlenkiem siarki (jedna część kamfory pod ciśnieniem 760 mm Hg pochłania około 0,88 części wagowych dwutlenku siarki) przez tę samą rurkę wprowadza się chlor, który jest momentalnie pochłaniany. Po nasyceniu cieczy chlorem wprowadza się dwutlenek siarki i następnie znowu chlor. Po otrzymaniu żądanej ilości cieczy w kolbie reakcyjnej oddestylowuje się chlorek sulfurylu zbierając frakcję wrzącą w temp. 68—70°. Preparat zawiera zawsze ślady kamfory, które usunąć można przez powtórną destylację.

STĘŻONY KWAS AZOTOWY

Zwykły stęż. kwas azotowy o gęstości 1,42 jest azeotropową mieszaniną o składzie 68% HNO_3 i 32% H_2O (*tw.* 120 5°).

Dymiący kwas azotowy o gęstości 1,5 zawiera ok. 95% wolnego HNO_3. Można go otrzymać przez destylację mieszaniny równych objętości stęż. kwasu azotowego i stęż. kwasu siarkowego w szlifowej aparaturze szklanej.

KWAS SIARKOWY

Stężony kwas siarkowy o gęstości 1,84 zawiera 98% H_2SO_4 (*tw.* azeotropu wynosi 338°).

Tak zwany monohydrat, tj. 100-proc. kwas siarkowy otrzymuje się przez zmieszanie odpowiednich ilości kwasu o gęstości 1,84 i oleum.

Oleum jest to roztwór trójtlenku siarki w bezw. kwasie siarkowym. Oleum o zawartości SO_3 od 0 do 40% jest cieczą, od 40 do 60% — ciałem stałym, od 60 do 70% SO_3 jest cieczą, a o zawartości większej niż 70% SO_3 — ciałem stałym. Najczęściej używa się 25-proc. oleum. Oleum należy przechowywać w butelkach z doszlifowanym korkiem, można go rozcieńczać bezw. albo stęż. kwasem siarkowym, wlewając oleum do kwasu, nigdy zaś wodą.

CHLOREK MIEDZIAWY

125 g kryst. siarczanu miedziowego i 32,5 g chlorku sodowego rozpuszcza się w 400 ml wody w temp. wrzenia. Do gorącego roztworu, wstrząsając, dodaje się w ciągu 5 minut uprzednio przyrządzony roztwór 26,5 g kwaśnego siarczynu sodowego (lub równoważną ilość obojętnego siarczynu sodowego) i 17,5 g wodorotlenku sodowego w 200 ml wody. Mieszanina powinna się całkowicie odbarwić. Wydzielony po oziębieniu bezbarwny chlorek miedziawy oddziela się przez dekantację i przemywa kilkakrotnie wodą zawierającą małą ilość kwasu siarkowego (również przez dekantację). Chlorek miedziawy najczęściej stosuje się w roztworze. Odsączony chlorek miedziawy rozpuszcza się w 200 ml stęż. kwasu solnego. Tak przygotowany roztwór jest nietrwały i nie może być przechowywany dłużej niż 24 godz. Stały chlorek miedziawy otrzymuje się z surowego produktu przez kilkakrotne przemycie rozc. kwasem siarkowym, małą ilością lod. kwasu octowego i wysuszenie w temp. 100—120°. Wydajność prawie teoretyczna.

Zarówno stały chlorek miedziawy, jak i jego roztwór należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

BROMEK MIEDZIAWY

150 g kryst. siarczanu miedziowego i 87,5 g bromku sodowego ($NaBr \cdot 2H_2O$) rozpuszcza się w 500 ml wrzącej wody. Do gorącego roztworu, mieszając, dodaje się w ciągu 5—10 minut 38 g dokładnie sproszkowanego siarczynu sodowego. Koniec reakcji poznaje się po całkowitym odbarwieniu roztworu. Po oziębieniu odsącza się wydzielony bromek miedziawy, przemywa na lejku wodą z dodatkiem kwasu siarkawego i suszy w temp. 100—120°. Wydajność ok. 80 g.

Roztwór bromku miedziawego otrzymuje się przez rozpuszczenie soli w kwasie bromowodorowym lub bezpośrednio z siarczanu miedziowego. W tym celu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3—4 godz. ogrzewa się mieszaninę: 63 g kryst. siarczanu miedziowego, 20 g wiórków miedzianych, 154 g bromku sodowego, 16,3 ml stęż. kwasu siarkowego i 1000 ml wody. W razie niezupełnej redukcji (co można poznać po niebieskim zabarwieniu roztworu) należy dodać kilka gramów siarczynu sodowego.

CYJANEK MIEDZIAWY

Metoda A. 500 g sproszkowanego siarczanu miedziowego umieszcza się w zlewce lub kolbie kulistej poj. 3 l i rozpuszcza w 1000 ml wody w temp. 40—60°. Następnie przyrządza się roztwór zawierający 140 g cyjanku potasowego w 400 ml wody i roztwór 140 g kwaśnego siarczynu w 400 ml wody. Obydwa roztwory ogrzewa się do temp. 60°. Do zakwaszonego wobec papierka kongo roztworu siarczanu miedziowego dodaje się ciepły roztwór kwaśnego siarczynu w ciągu 1—2 min. W czasie dodawania ciecz w kolbie miesza się mieszadłem mechanicznym. Następnie do kolby reakcyjnej wkrapla się szybko roztwór cyjanku potasowego. Ciecz po reakcji pozostawia się na 10 min. i następnie sączy na gorąco. Wydzielony cyjanek miedziawy kilkakrotnie przemywa się wrzącą wodą, następnie alkoholem i suszy w temp. 100—110° w ciągu 24—36 godz.

Wydajność 165—167 g. Zaletą tej metody jest to, że w czasie reakcji nie wydziela się ani cyjanowodór, ani cyjan.

Metoda B. Metoda ta jest częściej stosowana, lecz wymaga użycia dobrze działającego wyciągu ze względu na trujący gaz dwucyjan wydzielający się podczas reakcji.

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 3 l z osadzonym szczelnie mieszadłem mechanicznym, wkraplaczem i rurką odprowadzającą do wyciągu wprowadza się nasycony roztwór 325 g kryst. siarczanu miedziowego. Kolbę ogrzewa się do temp. 80° i po uruchomieniu mieszadła wkrapla się roztwór 178 g technicznego cyjanku potasowego w 325 ml wody w ciągu 30 min. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się tak długo (5—10 min.), aż przestanie wydzielać się cyjan.

Po oziębieniu wydzielony cyjanek miedziawy odsącza się; przemywa wrzącą wodą (500 ml), alkoholem (250 ml), eterem (150 ml) i suszy w temp. 105—110° w ciągu 36 godz.

Wydajność: 100—105 g.

Roztwór cyjanku miedziawego można otrzymać rozpuszczając 1 mol suchego cyjanku miedziawego w roztworze 2,5 mola technicznego cyjanku sodowego w 600 ml wody. Roztwór cyjanku miedziawego można również

otrzymać z chlorku miedziawego. Chlorek miedziawy otrzymany ze 125 g siarczanu miedziowego przenosi się do kolby poj. 1 litr, w której umieszczone jest mieszadło mechaniczne. Do kolby wlewa się 200 ml wody, włącza mieszadło i wkrapla roztwór 65 g cyjanku sodowego w 100 ml wody.

CYJANEK CYNKOWY

Do nasyconego roztworu 150 g bezw. chlorku cynkowego w 50-proc. alkoholu dodaje się szybko, energicznie mieszając roztwór 100 g cyjanku sodowego w 125 ml wody.

W reakcji tej należy unikać nadmiaru cyjanku sodowego w stosunku do $ZnCl_2$.

Wydzielony cyjanek cynku odsącza się, przemywa alkoholem i eterem i suszy w eksykatorze lub w temp. 50°. Wydajność prawie teoretyczna. Produkt zawiera 95—98% cyjanku cynkowego. Dalsze oczyszczanie cyjanku cynkowego, stosowanego do reakcji Adamsa zmniejsza jego aktywność jako katalizatora.

PYŁ MIEDZIOWY

100 g przekrystalizowanego, technicznego siarczanu miedziowego rozpuszcza się w 350 ml gorącej wody i oziębia do temperatury pokojowej. Po włączeniu mieszadła wsypuje się małymi porcjami 35 g (lub więcej, jeśli jest to konieczne) pyłu cynkowego aż do całkowitego odbarwienia roztworu. Wytrącony pył miedzi przemywa się wodą, a następnie 5-proc. kwasem solnym i miesza aż przestanie wydzielać się wodór. Pył odsączony i przemyty wodą przechowuje się w postaci pasty.

ORTĘĆ GLINU *)

100 g folii glinowej pociętej w wąskie paski o grubości 0,05 mm umieszcza się w dużej kolbie i ogrzewa na łaźni wodnej z 10-proc. roztworem wodorotlenku sodowego tak długo, aż nastąpi energiczne wywiązywanie się wodoru; stan ten trwa przez kilka minut. Zaleca się przy tym zachowanie środków ostrożności. Dobiera się taką ilość roztworu wodorotlenku, aby pokrywał on całkowicie folię glinową.

Następnie przemywa się folię bardzo dokładnie wodą i czystym alkoholem. Przemyty glin zalewa się 2-proc. roztworem chlorku rtęciowego i przetrzymuje w tym roztworze ok. 2 min. Roztwór odlewa się, a wytworzoną ortęć przemywa wodą, alkoholem i wilgotnym eterem. Przechowuje się ją pod wilgotnym eterem.

*) Otrzymywanie ortęci sodowej opisane jest w prep. **181A**, ortęci cynkowej w rozdz. **XXIV A**.

DWUTLENEK OŁOWIU

Roztwór 20 g wodorotlenku sodowego w 180 ml wody dodaje się powoli ciągle mieszając do roztworu 40 g octanu olowiawego w 100 ml wody. 28 g wapna chlorowanego wstrząsa się przez kilka minut z 400 ml wody, sączy i przesącz dodaje się, mieszając, do alkalicznego roztworu octanu ołowiawego. Mieszaninę gotuje się przez kilka minut. Wytrącony dwutlenek ołowiu odsącza się, a przesącz sprawdza przez dodanie kilku kropel roztworu podchlorynu wapniowego. Jeżeli utlenienie nie jest całkowite, dodaje się do przesączu kilkanaście ml roztworu podchlorynu i gotuje się go powtórnie. Czynności te powtarza się aż do całkowitego utlenienia rozpuszczonego octanu ołowiawego. Osad dwutlenku ołowiu przemywa się kilka razy wodą przez dekantację następnie dodaje się 100 ml 6 n kwasu azotowego i energicznie miesza przez kilka minut. Po rozpuszczeniu resztek wodorotlenku ołowiu i ołowinu wapniowego w kwasie azotowym, oczyszczony dwutlenek ołowiu przemywa się powtórnie wodą przez dekantację, sączy i suszy.

Wydajność prawie ilościowa.

BEZWODNY OCTAN SODOWY

Krystaliczny octan sodowy ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) umieszcza się w parownicy żelaznej lub niklowej i ogrzewa słabym płomieniem palnika. Po całkowitym stopieniu uwodnionego octanu i odparowaniu znacznej części wody krystalizacyjnej octan sodowy zestala się. Wtedy zwiększa się płomień palnika i zestalony produkt stapia się ponownie. Następnie ogrzewa się przez kilka minut przestrzegając, aby sól nie ulegała rozkładowi i zwęgleniu. Po usunięciu palnika zestaloną gorącą sól szybko proszkuje się w porcelanowym moździerzu i przenosi do słoika z doszlifowanym korkiem.

BEZWODNY SIARCZAN MIEDZIOWY

Krystaliczny siarczan miedziowy ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) praży się w naczyniu porcelanowym lub niklowym aż do całkowitego odbarwienia. Bezwodną białoszarą sól po sproszkowaniu przechowuje się w szczelnie zamkniętych naczyniach.

BEZWODNY CHLOREK GLINOWY

Szeroką rurę (Ø 3—5 cm) ze szkła trudno topliwego (Pyrex, kwarc) o długości 80—100 cm umieszcza się poziomo w piecu do spalań lub okrywa płaszczem żelaznym. Rurę na wysokość 1/3 średnicy wypełnia się drobnymi opiłkami glinu. Koniec warstwy glinu powinien być odda-

lony od kolby o około 6—8 cm. W celu zabezpieczenia korków przed działaniem ciepła na rurę nakłada się szczelnie przylegające dwie płytki azbestowe. Jeden koniec rury łączy się korkiem gumowym z kolbą stożkową w ten sposób, aby koniec rury nie wystawał poza korek. Przez drugi otwór w korku gumowym przeprowadza się cienką rurkę szklaną dochodzącą do środka kolby. Zewnętrzny wylot rurki odgina się do góry. Drugi koniec rury z opiłkami glinowymi łączy się za pomocą korka gumowego z dwiema płuczkami ze stę. kwasem siarkowym połączonymi z kolei z aparatem wytwarzającym chlorowodór. Aparatura musi być zupełnie sucha. Przed ogrzewaniem przepuszcza się przez aparaturę silny strumień chlorowodoru w celu usunięcia z niej powietrza.

Następnie ogrzewa się tę część rury, w której znajdują się opiłki glinowe. Przez cały czas przez aparaturę przepuszcza się szybki strumień chlorowodoru. Pary wytworzonego chlorku glinowego kondensują się na ściankach kolby stożkowej. Ogrzewanie i przepuszczanie chlorowodoru kontynuuje się aż do całkowitego przereagowania glinu. Reakcję należy prowadzić pod dobrze działającym wyciągiem. Wydajność chlorku glinu jest prawie teoretyczna (z 27 g Al otrzymuje się 130 g $AlCl_3$). Chlorek glinowy po rozmontowaniu aparatury przenosi się możliwie szybko do słoika z doszlifowanym korkiem. Większe kawałki przesublimowanego chlorku glinowego przed użyciem do reakcji Friedla-Craftsa proszkuje się w moździerzu porcelanowym pod warstwą bezw. benzenu.

Bezwodny $AlCl_3$ można przechowywać przez czas dłuższy tylko w naczyniach zatopionych.

Część szczegółowa

V. BEZPOŚREDNIE WPROWADZANIE CHLOROWCA DO ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Opracowała M. Trenkner

Chlorowce można wprowadzać do związków organicznych bądź zastępując chlorowcem atom wodoru, bądź też przyłączając chlorowiec lub chlorowcowodór do podwójnego wiązania w związkach nienasyconych, albo wreszcie zastępując chlorowcem grupę OH w alkoholach. Oprócz tych głównych typów reakcji chlorowcowania istnieje kilka metod o mniejszym znaczeniu. Niektóre z nich zostaną również omówione.

Ze względu na szczególne ostrożności wymagane podczas pracy z fluorem i jego pochodnymi organicznymi w niniejszym podręczniku nie omówiono otrzymywania organicznych związków fluoru. Odpowiednią literaturę znajdzie czytelnik w książce „Newer methods of preparative organic chemistry" (Interscience Publishers New York, London 1948).

Przyłączanie chlorowców do związków nienasyconych opisano w rozdziale omawiającym reakcję przyłączania. Tutaj zajmiemy się przede wszystkim reakcją wymiany wodoru oraz grupy wodorotlenowej na chlorowiec, a także chlorowca na chlorowiec.

Wolny chlorowiec reaguje ze związkami alifatycznymi często bez jakichkolwiek środków pomocniczych zastępując jeden lub kilka atomów wodoru, przy czym jako produkt uboczny powstaje chlorowcowodór. Jeżeli związek zawierał wiązania nienasycone, to oczywiście najpierw następuje przyłączenie chlorowca do tych wiązań, a następnie dopiero wymiana atomów wodoru na chlorowiec.

Natomiast w związkach aromatycznych podstawienie wodoru chlorowcem zachodzi dopiero w obecności przenośników; brak przenośnika powoduje zwykle addycję chlorowca i całkowite wysycenie wiązań podwójnych.

Zdolność chlorowców do reagowania ze związkami organicznymi jest różna. Fluor nierozcieńczony powoduje zupełne rozbicie cząsteczki z wytworzeniem czterofluorku węgla. Chlor może również w takich samych warunkach rozłożyć cząsteczkę związku organicznego. Właściwości tej nie wykazuje ani brom, ani jod, który nawet nie zawsze jest zdolny do bezpośredniego zastąpienia atomów wodoru.

Ponadto chlor i brom różnią się tym w działaniu bezpośrednim na związki organiczne, że chlor gromadzi się na jednym atomie węgla zastępując nawet wszystkie z nim związane atomy wodoru, natomiast atomy bromu w pochodnych wielobromowych zajmują miejsca wodoru na róż-

nych atomach węgla łańcucha alifatycznego. Na przykład produkt chlorowania propanu stanowi trudną do rozdzielenia mieszaninę izomerycznych chloropropanów o małej zawartości 1, 2, 3-trójchloropropanu, natomiast produkt bromowania tego węglowodoru daje prawie wyłącznie 1, 2, 3-trójbromopropan.

Obecność grup funkcyjnych w związku sprzyja często bezpośredniemu podstawieniu chlorowca. Do takich grup funkcyjnych należą np. grupy CO i COOH, które jednocześnie wywierają wpływ decydujący na miejsce podstawienia chlorowca (patrz dalej o chlorowcowaniu aldehydów i kwasów).

Przenośniki. Jako przenośniki chloru i bromu stosuje się przeważnie żelazo, sole żelaza lub antymonu, glin i jego sole, chlorki jodu i siarki. Związki te wywierają również wpływ kierujący na umieszczenie chlorowca w cząsteczce. Działanie fosforu podczas chlorowcowania kwasów karboksylowych wyjaśniono w związku z chlorowcowaniem tych kwasów.

Wpływ temperatury i światła. Podwyższenie temperatury przyśpiesza oczywiście zarówno podstawienie wodoru chlorowcem w pierścieniu związków aromatycznych (w obecności przenośnika), jak i w łańcuchu bocznym; natomiast światło przyśpiesza podstawienie w łańcuchu bocznym oraz addycję chlorowca do wiązań podwójnych pierścienia.

Interesujący jest wpływ wysokiej temperatury (500°) na reakcję chlorowania propylenu: chlor zamiast przyłączać się do podwójnego wiązania zastępuje wodór grupy metylowej; powstaje wówczas chlorek allilu z wydajnością 85%. Ponieważ propylen w zwykłej temperaturze przyłącza chlor do podwójnego wiązania, stąd wniosek, że w wysokiej temperaturze wiązanie etylenowe zachowuje się wobec chlorowca obojętnie, podobnie jak wiązanie w pierścieniu aromatycznym [A. Groll, G. Hearne, Ind. Eng. Chem. **31**, 1530, (1939)].

Kombinując odpowiednio wpływ przenośników, temperatury i światła mamy możność takiego doboru warunków reakcji chlorowcowania, żeby otrzymać zawsze w przeważającej ilości żądany produkt.

Pamiętać jednak należy, że bezpośrednie chlorowcowanie węglowodorów, zwłaszcza alifatycznych o dłuższym łańcuchu (od C_4 wzwyż), prowadzi zawsze do otrzymania mieszanin izomerów jedno- i wielochlorowcowych; chcąc więc otrzymać określony jednochlorowcoalkan należy w odpowiednim alkoholu zastąpić chlorowcem grupę OH.

CHLOROWANIE I BROMOWANIE

Chlor zwykle pobiera się z butli; jest on sprężony do 6,6 at w temp. 20°. O otrzymywaniu i oczyszczaniu chloru w laboratorium patrz rozdz. IV B. Chlor suszy się stężonym kwasem siarkowym albo pięciotlenkiem

fosforu. Brom można suszyć stężonym kwasem siarkowym, bezw. bromkiem wapniowym albo pięciotlenkiem fosforu, jednakże często brom nie suszony działa lepiej.

Gazy chloruje się bezpośrednio przez zmieszanie ich z chlorem, ciecze — za pomocą przepuszczania przez nie chloru, ciała stałe mi'ałko rozdrobnione — pozostawiając je przez czas dłuższy w zetknięciu z chlorem.

Niektóre substancje można chlorować albo bromować chlorowcem nie rozcieńczonym, najczęściej jednak podczas chlorowania stosuje się następujące rozpuszczalniki: CCl_4 (trwały), $CHCl_3$ (podczas naświetlania chloruje się sam do CCl_4), a także inne chlorowcoalkany, np. $Cl_2CH—CHCl_2$, lod. kwas octowy, tlenochlorek fosforu, nitrobenzen, kwas siarkowy, wodę. Do bromowania oprócz wyżej wymienionych rozpuszczalników można stosować również: CS_2 (trwały), eter etylowy (trwały w niskich temperaturach, ok. 0°), alkohole (niezbyt trwałe), pirydynę (działa katalitycznie), kwas bromowodorowy.

W pewnych przypadkach dobrze jest rozcieńczyć chlor dwutlenkiem węgla albo powietrzem. Czasem stosuje się również chlor in statu nascendi, lecz pomimo energiczniejszej reakcji nie otrzymuje się produktów o większej zawartości chlorowca.

Nadmiar chloru albo bromu z mieszaniny reakcyjnej usuwa się za pomocą strumienia powietrza, dwutlenku węgla albo pary wodnej, albo też środkami chemicznymi: za pomocą kwasu siarkawego, kwaśnego siarczynu sodowego albo rtęci ($HgBr_2$ rozpuszcza się w eterze). Nie zużyty chlor uchodzący podczas reakcji wprowadza się do mleka wapiennego.

Chlorowcowodór uchodzący z aparatury podczas chlorowcowania najlepiej pochłaniać w wodzie, zwłaszcza HBr i HJ. Jeżeli obecność chlorowcowodoru w mieszaninie reagującej jest niepożądana, należy do niej dodać węglanu wapniowego w celu natychmiastowego wiązania chlorowcowodoru.

Ponieważ ważenie chloru jest uciążliwe, więc do reakcji należy użyć odpowiednią ilość odczynników, z której powstanie obliczona ilość chloru, albo też należy oznaczać ilość związanego chloru za pomocą ważenia naczynia z mieszaniną reagującą, lub wreszcie obserwować przebieg i koniec reakcji na podstawie zmian własności fizycznych, np. barwy mieszaniny reagującej albo powstawania osadu.

Wdychanie chloru grozi śmiertelnym zatruciem, podobnie niebezpieczny jest brom, którego pary silnie atakują błony śluzowe, brom ciekły zaś powoduje ciężkie oparzenia skóry. Dlatego chlorowanie i bromowanie należy przeprowadzać ostrożnie i pod sprawnie działającym wyciągiem.

Chlorowanie i bromowanie węglowodorów aromatycznych

Aby chlorowiec skierować do pierścienia, należy reakcję prowadzić w temp. 80° (jeżeli węglowodór nie posiada łańcucha bocznego, jak np. benzen) i wobec przenośnika. W tych warunkach, np. z benzenu wobec $FeBr_3$, podczas wkraplania bromu powstaje, obok znacznej ilości bromobenzenu, również nieco dwubromobenzenu. Chlorobenzen można otrzymać z bromobenzenu przepuszczając przez niego strumień chloru [A. Eibner, Ber. **36**, 1229, (1903)] albo z benzenu i chloru wobec Fe i $FeCl_3$.

Chlorowcowanie toluenu wobec przenośników bez dostępu światła słonecznego prowadzi do otrzymania mieszaniny o- i p-toluenu, chlorowanie zaś toluenu nadmiarem chloru, na świetle i bez przenośników, daje mieszaninę chlorku benzylu, chlorku benzylidenu i chlorku benzylidynu. Wydajność jest najlepsza dla chlorku benzylu oraz chlorku benzylidynu. Chlorek benzylidenu jest zawsze zanieczyszczony tym ostatnim [Van der Linden, Rec. trav. chim. **57**, 1075 (1938).

Chlorowcowanie naftalenu. Naftalen chlorowcowany bez przenośników przyłącza chlorowiec stopniowo — najpierw powstaje np. dwuchlorek, a następnie 1, 2, 3, 4-czterochlorek naftalenu (benzen przyłącza od razu 6 atomów chloru). W obecności przenośników powstaje na ciepło α-chloronaftalen, wreszcie perchloronaftalen $C_{10}Cl_8$. α-Bromonaftalen ogrzewany z $AlCl_3$ częściowo ulega przegrupowaniu na β-bromonaftalen [Roux, Ann. chim. [6], **12**, 343 (1887)]. Antracen zachowuje się podczas chlorowania podobnie jak naftalen.

Chlorowanie i bromowanie kwasów karboksylowych

Chlorowcowane kwasy karboksylowe otrzymuje się zwykle przez działanie na kwasy chlorowca wobec czerwonego fosforu. Z fosforu i chlorowca powstaje najpierw trójhalogenek fosforu, który działając na kwas wytwarza halogenek kwasu i dopiero ten ulega podstawieniu chlorowcem [Volhard, Ann. **242**, 141 (1887)]. Np. kwas chlorooctowy otrzymuje się ilościowo ogrzewając bez naświetlania lod. kwas octowy wobec jodu i PCl_5 oraz czerwonego fosforu i przepuszczając przez mieszaninę chlor w ciągu 2 godz. [H. Brückner, Z. ang. Chem. **40**, 974 (1927)]. Kwasy bromokarboksylowe ze względu na ich znaczenie preparatywne bywają częściej wytwarzane niż kwasy chlorokarboksylowe.

Obecność grupy karboksylowej ułatwia podstawienie bromu w położeniu α i to do tego stopnia, iż w razie, gdy dwa atomy bromu wchodzą do cząsteczki kwasu, powstaje kwas α, α-dwubromokarboksylowy. Chlor natomiast może zastępować wodór nawet przy atomach węgla bardziej oddalonych od grupy karboksylowej. Na ogół jednak bezpośrednie chlorowcowanie kwasów karboksylowych prowadzi zawsze do mieszanin izomerów, dlatego też α-chlorowcokwasy najlepiej jest otrzymywać z α-hydro-

ksykwasów za pomocą odpowiedniego trójhalogenku fosforu albo też za pomocą podstawionego odpowiednim alkilem estru malonowego, w którym wodór przy węglu trzeciorzędowym zastępuje się chlorowcem; następnie otrzymany chlorowcoester hydrolizuje się i dekarboksylując kwas dwukarboksylowy otrzymuje się żądany α-chlorowcokwas [Cloves, Ann. **319**, 357 (1901)].

Jeżeli w homologach kwasu octowego o rozgałęzionym łańcuchu w położeniu α względem grupy COOH znajduje się drugorzędowy atom węgla, to związany z nim atom wodoru łatwo ulega wymianie na chlorowiec w reakcji bezpośredniego chlorowcowania. Np. z kwasu izomasłowego otrzymuje się łatwo kwas α-chlorodwumetylooctowy.

Kwasy o większej cząsteczce można przeprowadzać w chlorowcokwasy zasadniczo w wyżej podany sposób. Estry kwasów karboksylowych ulegają chlorowcowaniu podobnie jak kwasy.

Kwas malonowy i jego estry łatwo wymieniają na chlorowiec wodór grupy metylenowej. To samo dotyczy kwasów alkilomalonowych i ich estrów [Conrad, Reinbach, Ber. **35**, 1814 (1902)].

Wyższe kwasy dwukarboksylowe trudno ulegają chlorowcowaniu, a kwasy glutarowy i adypinowy można przeprowadzić w pochodne α, α'-dwubromowe bromując ich bezwodniki.

Chlorowcowanie bezpośrednie nie nadaje się do wytwarzania kwasów trójchloro- lub trójbromooctowych (otrzymuje się je np. z chloralu lub bromalu), również nie nadaje się ono do otrzymywania kwasów wielochlorowcowych, zawierających atomy chlorowca przy różnych atomach węgla. Takie związki najlepiej otrzymywać jako produkty addycji chlorowców do kwasów nienasyconych.

Aromatyczne kwasy karboksylowe w zwykłych warunkach nie ulegają chlorowcowaniu. Np. kwas m-chlorobenzoesowy otrzymuje się w temperaturze 150° i pod zwiększonym ciśnieniem [Hübner, Weiss, Ber. **6**, 175 (1873)].

Chlorowanie i bromowanie aldehydów i ketonów

Aldehydy ulegają chlorowcowaniu zależnie od warunków z wymianą na chlorowiec wodoru grupy alkilowej albo wodoru grupy aldehydowej, a więc np. z aldehydu octowego w roztworze wodnym powstaje aldehyd dwuchlorooctowy oraz wodzian chloralu, a w środowisku bezwodnym chlorek acetylu. Aldehydy aromatyczne również chlorują się na chlorki kwasowe [L. Wöhler, J. Liebig, Ann. **3**, 262 (1832)].

Ketony wymieniają swe atomy wodoru na chlorowiec o wiele łatwiej niż kwasy.

Podczas chlorowcowania ketonów zawsze otrzymuje się mieszaninę produktów chlorowcowania przy różnych atomach węgla oraz mieszaninę

produktów wielochlorowcowych. Dobierając odpowiednio warunki reakcji można żądany chlorowcoketon otrzymać w przeważającej ilości.

Jednochloroaceton otrzymuje się z acetonu i chloru według Fritscha [Ann. **279**, 313, (1894)].

Jednobromoaceton powstaje w podobny sposób z acetonu i bromu według Scholla [Ber. **29**, 1555 (1896)].

Arylometyloketony bromowane w grupie metylowej bardzo łatwo powstają w reakcji stechiometrycznych ilości ketonu i chlorowca w roztworze siarczku węgla, chloroformu lub eteru.

Omówione ketony aromatyczne nie ulegają chlorowcowaniu w pierścieniu.

Chlorowcowanie eterów

Etery reagują z chlorowcami bardzo energicznie już w zwykłej temperaturze, jednakże eter etylowy może służyć jako rozpuszczalnik podczas bromowania w temp. ok. 0^0. Chlor łatwiej reaguje z eterem niż brom. Anizol w postaci pary z chlorem w temp. 220—225^0 ulega chlorowaniu w grupie metylowej [C. Weygand, J. prakt. Chem. **155**, 342 (1940)].

Chlorowanie i bromowanie fenoli i amin

Fenol bromowany w roztworze siarczku węgla w niskiej temperaturze daje p-bromofenol, bromowany natomiast w temp. 150—180^0 daje o-bromofenol.

p-Chlorofenol można otrzymać za pomocą bezpośredniego chlorowania fenolu albo z fenolu i chlorku sulfurylu (w stosunku molowym 1:1) [Peratoner, Condorelli, Gazz. chim. ital. **28**, I, 210 (1898)].

Czyste o-chloro- i o-bromofenole można otrzymać metodą laboratoryjną z odpowiednich chlorowcoanilin za pomocą ich dwuazowania i hydrolizy soli dwuazoniowej albo za pomocą chlorowania odpowiednich kwasów benzenosulfonowych i odszczepienie od produktu schlorowanego grup sulfonowych. W ten sposób Takagi i Lutani otrzymali 2-chlorofenol [Chem. Zentr. **1926**, I, 62 i 182].

Pierwszorzędowe aminy aromatyczne wolne lub zacylowane reagują z chlorowcami bardzo łatwo wymieniając na chlorowiec nie jeden, lecz dwa albo więcej atomów wodoru. Wskutek tego otrzymywanie w ten sposób jednochlorowcoamin aromatycznych jest utrudnione (mała wydajność).

DZIAŁANIE KWASÓW PODHALOGENAWYCH I ICH SOLI

Działając na acetylen wodnym roztworem podchlorynu lub podbrominu sodowego można zastąpić wodór chlorem otrzymując dwuchloro- lub dwubromoacetylen, natomiast wolne kwasy podhalogenawe ulegają przyłączeniu do acetylenu. Podobnie reagują z podchlorynem inne związki

zawierające atomy wodoru, podatne do zastąpienia metalem, jak np. cyklopentadien, kwas propiolowy, fenyloacetylen [F. Straus, Ber. **63**, 1838 i nast. (1930)].

Wodny roztwór HBrO z powodzeniem służy do bromowania związków aromatycznych w pierścieniu [O. Stark, Ber. **43**, 672 (1910)]. Otrzymuje się go jak następuje: 102 g bromu i 300 g tlenku rtęciowego wprowadza się kolejno (porcjami po 10 g Br_2 i po 30 g HgO), stale mieszając, do 1 l wody; po wprowadzeniu całej ilości odczynników wstrząsa się jeszcze w ciągu 10 min. i szybko odsącza się słomkowo zabarwiony roztwór, nie zawierający śladów Br_2, od nadmiaru HgO i wytworzonego Hg_2OBr_2.

Tak przygotowany roztwór w reakcji ze związkami aromatycznymi daje z wydajnością bardzo dobrą związki jednobromowe, np. bromobenzen, bromotoluen, kwas bromobenzoesowy.

Reakcja haloformowa. Działanie soli kwasów podhalogenawych: podchlorynów, podbrominów i podjodynów w wodnym środowisku alkalicznym na związki zawierające grupy CH_3CO, CH_2OH i CH_3CHOH, jak np. aceton, alkohol etylowy, aldehyd octowy, kwas mlekowy, prowadzi z reguły do powstawania tzw. haloformów, tj. chloroformu, bromoformu i jodoformu. Reakcja ta nazywana jest reakcją haloformową. Ze względu na ilościową wydajność jodoformu tzw. reakcja jodoformowa bywa stosowana w analizie organicznej do wykrywania oraz do ilościowego oznaczania np. acetonu, alkoholu etylowego, kwasu mlekowego.

Aby otrzymać roztwór podchlorynu, podbrominu lub podjodynu, należy wodę chlorową, wodę bromową albo roztwór jodu w jodku potasowym mocno zalkalizować, np. wodorotlenkiem sodowym. Roztwory te można otrzymywać również w czasie wykonywania reakcji działając np. na mieszaninę lodu, bromu i acetonu rozc. NaOH. Nie można ich jednak przechowywać, ponieważ rozkładają się. Reakcja haloformowa przebiega stopniowo; w pierwszej fazie zachodzi utlenienie związku z wytworzeniem grupy karbonylowej, związanej z grupą metylową, w drugiej fazie — zastąpienie atomów wodoru grupy metylowej chlorowcem, w trzeciej zaś — rozszczepienie związku pod wpływem NaOH, z wytworzeniem haloformu i soli kwasu karboksylowego. Dla aldehydów i ketonów zawierających gotowe ugrupowanie CH_3CO (np. acetonu) reakcja jodoformowa zachodzi znacznie szybciej (już na zimno), ponieważ odpada pierwsze jej stadium.

JODOWANIE

Jodowodór powstający podczas reakcji jodowania działa redukująco na wytworzony jodozwiązek i wobec tego jod wprowadzany do cząsteczki zostałby z powrotem wyrugowany przez wodór. Aby temu zapobiec, należy prowadzić jodowanie bądź to wobec środków utleniających, bądź też

wobec środków wiążących jodowodór, jeżeli sam jodowany związek nie zawiera grupy wiążącej jodowodór (np. podczas jodowania aniliny powstający jodowodór wiąże się z grupą NH_2 tworząc jodowodorek aniliny) [A. W. Hofmann, Ann. **67**, 65, (1848)].

Jako środki utleniające stosuje się: kwas jodowy, dymiący kwas siarkowy, kwas azotowy, nadchloran srebrowy. Jako środki wiążące kwas jodowodorowy z wytworzeniem soli bywają używane: tlenek rtęciowy, alkalia, sole potasowcowe słabych kwasów, boraks.

Jod stosuje się przeważnie w roztworach: w alkoholu metylowym i etylowym albo w jodku potasowym. Do usuwania nadmiaru jodu z mieszaniny reakcyjnej służą np. wodny roztwór jodku potasowego, alkalia albo rtęć. Nadmiar jodowodoru można utlenić na jod wodą utlenioną, a następnie usunąć jod wyżej wymienionymi sposobami albo oddestylować go z parą wodną [Hantsch, Wild, Ann. **289**, 301 (1896)]. Ogólną metodę bezpośredniego jodowania opisali L. Birkenbach i J. Goubeau [Ber. **65**, 395 (1932)]: na związek organiczny przeznaczony do jodowania rozpuszczony w eterze albo w benzenie działa się zawiesiną nadchloranu srebrowego i jodu. Nadchloran służy do wiązania jodowodoru. Metoda ta daje dobre wyniki nawet w niskich temperaturach. Do wiązania kwasu nadchlorowego służą węglany magnezowy i wapniowy. Tą metodą z toluenu w ciemności i w niskiej temperaturze otrzymuje się jodotolueny, na świetle zaś jod wchodzi do łańcucha bocznego.

Jod rozpuszczony w wodnym roztworze jodku potasowego w obecności wodorotlenku sodowego reaguje szczególnie łatwo z fenolami z wymianą kilku atomów wodoru na jod [J. Messinger, G. Vortmann, Ber. **22**, 2312 (1889)]. Np. z fenolu powstaje trójjodofenol, a z krezolu trójjodokrezol. W odpowiednich warunkach reakcja zachodzi ilościowo i może być stosowana do ilościowego oznaczania fenoli [J. Messinger, G. Vortmann. Ber. **23**, 2753 (1890)] i β-naftolu [M. Wilkie, J. Indian. Chem. Soc. **30**, 398 (1911); Chem. Zentr. 1911, I, 1656].

Przenośników jodu na ogół nie znamy. Jako taki przenośnik można by uważać chlorek jodu JCl. Działanie jego polega przede wszystkim na chlorowaniu związku organicznego, z którego następnie jod wypiera chlor. Reakcja ta zachodzi w przypadku związków z natury łatwo wymieniających wodór, np. dla fenoli, amin i acetonu [Völker, Ann. **192**, 89 (1878)].

Inna metoda otrzymywania związków organicznych jodu polega na wypieraniu chlorowca ze związku chloro- albo bromoorganicznego za pomocą jodu: $RX + J^- \rightarrow RJ + X^-$ (gdzie X oznacza Cl albo Br). W podobny sposób można chlor zastąpić bromem. Reakcja ta ma charakter uniwersalny i jest bardzo prosta w wykonaniu, jeżeli tylko dany związek reaguje z HJ lub MeJ (Me oznacza potasowiec).

Działanie jodków potasowcowych jest pewniejsze niż jodowodoru po-

nieważ stosowanie jodowodoru grozi zawsze możliwością redukcji zachodzącej jako reakcja uboczna. Jodki fosforu ułatwiają reakcję.

Jodki potasowcowe stosuje się w roztworach: w wodzie, metanolu, etanolu, acetonie albo w lod. kwasie octowym. Najdogodniejsze w użyciu i trwałe są roztwory jodku sodowego w acetonie (*rozpuszczalność* 15%). Jeżeli roztwór taki zmieszać z acetonowym roztworem związku chloro- albo bromoorganicznego, to reakcja zachodzi natychmiast z wydzieleniem chlorku lub bromku sodowego i organicznego związku jodu. Metoda ta jest bardzo odpowiednia do otrzymywania jodków alkilowych, zwłaszcza pierwszorzędowych, α-jodoketonów i α-jodokwasów. Trudniej otrzymuje się drugorzędowe, a najtrudniej trzeciorzędowe jodki alkilowe.

Za pomocą stęż. wodnego roztworu jodku potasowego można w ten sposób otrzymać ilościowo jodoaceton z chloroacetonu wobec metanolu jako rozpuszczalnika [R. Scholl, G. Matthaiopoulos, Ber. **29**, 1558 (1896)]. Z kwasów α-chloro- albo α-bromokarboksylowych otrzymuje się za pomocą jodku potasowego kwasy α-jodokarboksylowe, np. kwas α-jodooctowy [porównaj: E. Abderhalden, M. Guggenheim, Ber. **41**, 2853 (1908)].

Brom łatwiej niż chlor ulega wymianie na jod, przy czym na ogół wymiana zachodzi łatwiej, jeżeli chlorowiec znajduje się przy węglu pierwszorzędowym, najtrudniej — przy węglu trzeciorzędowym.

Z bromków albo jodków alkilo- lub arylomagnezowych stosując roztwór jodu w eterze można otrzymać odpowiednie jodki alkilowe albo arylowe. Na przykład z bromku fenylomagnezowego można w ten sposób otrzymać jodobenzen z wydajnością 90% [R. L. Datta, H. K. Mitter, J. Am. Chem. Soc. **41**, 287 (1919)].

Jedna z nowych metod jodowania związków aromatycznych polega na działaniu jodu na aromatyczne związki rtęciowoorganiczne typu $2ArHgCl + 2J_2 \rightarrow 2ArJ + HgCl_2 + HgJ_2$. Ze względu na dość dobrą wydajność metoda ta nie ustępuje metodzie Sandmeyera.

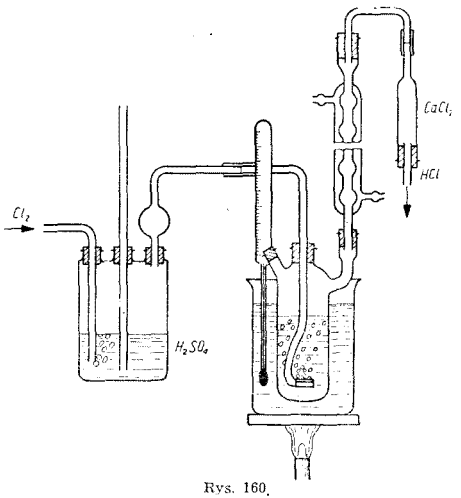
1. KWAS CHLOROOCTOWY

Opracował J. Michalski

$$CH_3 \cdot COOH + Cl_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_2Cl \cdot COOH + HCl$$

Odczynniki		**Aparatura** (*1*)	
Chlor (z butli)		Flaszka Wulfa	
Kwas octowy lod. (*4*)	300 g	Cylindryczna kolba z trzema szyjami	500 ml
Bezwodnik octowy	35 g	Bełkotka z płytką porowatą (*2*)	
		Chłodnica zwrotna (długa)	
		Łaźnia olejowa (*3*)	
		Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru	
		Rurka z $CaCl_2$	

Aparaturę do chlorowania montuje się wg rys. 160. W kolbie z trzema szyjami poj. 500 ml umieszcza się mieszaninę 300 g (5 moli) lod. kwasu octowego i 15 g (0,14 mola) bezwodnika octowego. Po rozpoczęciu ogrzewania, z chwilą gdy temperatura łaźni olejowej osiągnie 105°, rozpoczyna się powolne wprowadzanie chloru. Temperaturę łaźni olejowej utrzymuje się w granicach 108—112° przez cały okres chlorowania. Właściwa reakcja rozpoczyna się dopiero po kilkunastu minutach; żółta (od rozpuszczonego chloru) warstwa kwasu octowego odbarwia się i zaczyna się wydzielanie chlorowodoru. Od tej chwili należy znacznie zwiększyć tempo przepuszczania chloru regulując je jednak tak, aby żółte opary chloru nie wychodziły poza kolbę. Chlorowanie trwa około 10 godz. (5). Co dwie godziny do mieszaniny chlorowanej dodaje się 5 g bezwodnika octowego. Koniec chlorowania poznaje się po znacznym zmniejszeniu się ilości wydzielanego chlorowodoru oraz przez oznaczenie temperatury krzepnięcia pobranej próbki. Chlorowanie należy przerwać, gdy próbka surowego kwasu chlorooctowego krzepnie w granicach temp. 45—50°. Stopiony produkt reakcji przelewa się do kolby destylacyjnej. Po oddestylowaniu niewielkiej ilości przedgonu kwas chlorooctowy zbiera się jako frakcję wrzącą w temp. 186—8°.



Rys. 160.

Wydajność (6): 425 g (90% wyd. teor.). Kryształy o ostrym przenikliwym zapachu.

Uwagi

1. Chlorowanie należy przeprowadzać (w miarę możności) w aparaturze szlifowej; można używać również zwykłych korków. Nie poleca się jednak stosowania korków gumowych.

2. Do rozpraszania gazu w cieczy używa się bełkotki z płytką porowatą (gęstość płytki nr 2). Do przeprowadzenia chlorowania doskonale nadaje się zmodyfikowana (przez przylutowanie do rurki wylotowej tubusu do chłodnicy zwrotnej) płuczka Köllikera z dnem porowatym.

3. Jako łaźnia olejowa nadaje się dobrze wysoka zlewka poj. 1 l, napełniona olejem parafinowym.

4. Kwas octowy powinien być możliwie bezwodny.

5. Chlorowanie można przerwać pozostawiając roztwór na noc.

6. Opisany sposób postępowania nadaje się do otrzymania kwasu chlorooctowego w większych ilościach.

Metody otrzymywania

Metoda powyższa jest oparta na zastrzeżeniu patentowym (pat. ang. 621531).

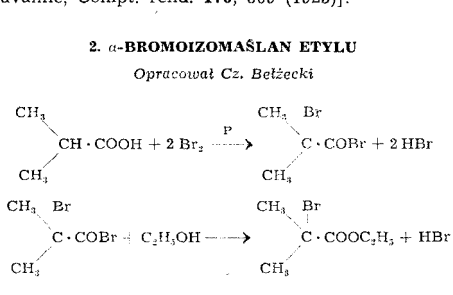
Kwas chlorooctowy otrzymuje się przez chlorowanie kwasu octowego w obecności światła [Hofmann, Ann. **102,** 1 (1858)] lub katalizatorów takich, jak siarka [Auger i Behal, Bull. soc. chim. [3], **2,** 145 (1910)] fosfor czerwony i jod [Müller, Ann. **133,** 156 (1865)], bezwodnik octowy lub chlorek acetylu (pat. ang. 621531).

Chlorowanie kwasu octowego do kwasu chlorooctowego można przeprowadzić również za pomocą chlorku sulfurylu (pat. niem. 157816).

Kwas chlorooctowy można otrzymać na skalę laboratoryjną i techniczną przez hydrolizę trójchloroetylenu w obecności kwasu siarkowego [Simon, Chavanne, Compt. rend. **176,** 309 (1923)].

2. α-BROMOIZOMAŚLAN ETYLU

Opracował Cz. Bełżecki



Odczynniki

Kwas izomaslowy	88 g
Brom	(112 ml) 352 g
Fosfor czerwony	10 g
Alkohol etylowy	240 g

Aparatura

Kolba kulista (szlif.)	500 ml
Chłodnica zwrotna (szlif.)	
Wkraplacz	250 ml
Nasadka destylacyjna (szlif.)	

Węglan sodowy, roztwór 5%	400 ml	Kolba stożkowa	1 l
Siarczan sodowy bezw.	20 g	Rozdzielacz	1 l
		Zestaw do destylacji frakcyjnej	
		Kolumna destylacyjna długa ok. 40 cm	
		Kolba kulista	250 ml

A. Bromek α-bromoizomaslowy

W kolbie kulistej poj. 500 ml ze szlifem umieszcza się 88 g (1 mol) kwasu izomasłowego (*1*) i 10 g (ok. 0,3 mola) czerwonego fosforu. Na kolbę nakłada się chłodnicę zwrotną zaopatrzoną we wkraplacz poj. 250 ml. Do wkraplacza wlewa się 352 g (2,2 mola) bromu. Kolbę umieszcza się w zimnej łaźni wodnej i powoli wkrapla brom. Reakcja jest egzotermiczna; dodawanie bromu reguluje się tak, aby pary bromu dochodzące do chłodnicy miały zabarwienie zaledwie żółte, a nie brązowe i aby mieszanina reakcyjna równomiernie wrzała.

Po wkropleniu całej ilości bromu, co trwa około 2 godzin, ogrzewa się kolbę w ciągu 1 godz. na wrzącej łaźni wodnej; następnie chłodnicę zamienia się szybko na nasadkę destylacyjną.

Najpierw z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się dokładnie cały nadmiar bromu. Pozostały w kolbie surowy bromek α-bromoizobutyrylu przerabia się na ester bez dalszego oczyszczania.

B. α-Bromoizomaślan etylu

Pozostałość w kolbie po oddestylowaniu nadmiaru bromu ochładza się do temperatury pokojowej i wlewa cienkim strumieniem dobrze mieszając do 300 ml (około 5 moli) bezw. (*2*) alkoholu etylowego. Następuje silnie egzotermiczna reakcja estryfikacji, wydziela się charakterystyczny zapach estru przypominający kamforę.

Po ochłodzeniu do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 500 ml wody. Ester wydziela się jako dolna warstwa o barwie pomarańczowej. Warstwę tę oddziela się, przemywa dwukrotnie biorąc po 200 ml 5-proc. roztworu węglanu sodowego i dwukrotnie wodą, rozdziela dokładnie i suszy 20 g bezw. siarczanu sodowego lub magnezowego.

Przezroczysty żółtopomarańczowy surowy ester destyluje się pod zwykłym lub zmniejszonym ciśnieniem. *Tw.* $162—164^0_{760}$, $92—94^0_{74}$, 70^0_{20}.

Wydajność: 150—155 g (80% wyd. teor.).

Uwagi

1. Kwas izomasłowy otrzymuje się z alkoholu izobutylowego przez katalityczne odwodornienie do aldehydu i katalityczne utlenienie do kwasu lub przez utlenienie alkoholu izobutylowego nadmanganianem potasowym.

2. Używa się alkoholu handlowego odwodnionego metodą azeotropową za pomocą benzenu.

Metody otrzymywania

Ester etylowy kwasu α-bromoizomasłowego można otrzymać przez nasycanie gazowym chlorowodorem alkoholowego roztworu kwasu α-bromoizomasłowego [C. Hell, A. Waldbauer, Ber. **10**, 449 (1877)] lub przez działanie produktu bromowania kwasu izomasłowego na alkohol etylowy w obecności czerwonego fosforu [J. Volhardt, Ann.**242**, 161 (1887); K. Auvers, R. Bernhardt, Ber. **24**, 2220 (1891)].

3. CHLOROFORM

Opracowała A. Chodkowska

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{\text{wapno chlorowane}} (CCl_3COCH_3) \xrightarrow{Ca(OH)_2} CHCl_3 + CH_3COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Aceton	25 g	Kolba kulista	2 l
Wapno chlorowane	200 g	Wkraplacz	100 ml
Wodorotlenek sodowy		Chłodnica Liebiga	
Chlorek wapniowy bezw.		Kolba ssawkowa	300 ml
		Rozdzielacz	150 ml
		Kolba destylacyjna	100 ml
		Kolby z dnem płaskim	
		Moździerz	
		Łaźnia wodna	

Aparaturę do destylacji ciągłej zestawia się w następujący sposób: kolbę kulistą poj. 2 l zaopatruje się w korek o dwóch otworach i umieszcza się w nim wkraplacz poj. 100 ml (*1*) i łącznik destylacyjny prowadzący do chłodnicy Liebiga. Wylot chłodnicy łączy się za pomocą korka z kolbą ssawkową służącą jako odbieralnik i zawierającą 30 ml wody (*2*). Mieszaninę 200 g (ok. 0,9 mola) wapna chlorowanego dokładnie roztartą w moździerzu z 500 ml wody (*3*) wprowadza się do kolby. Następnie z wkraplacza zawierającego 65 ml (0,45 mola) 50-proc. wodnego roztworu acetonu wprowadza się do kolby ok. 5 ml tego roztworu i ogrzewa ostrożnie kolbę na siatce z azbestem. Zawartość kolby zaczyna się pienić; do odbieralnika destyluje chloroform (*4*). Następne porcje acetonu wkrapla się w miarę oddestylowywania wytwarzanego chloroformu. Po wkropleniu całej ilości acetonu ogrzewa się kolbę tak długo, aż przechodzący destylat będzie klarowny (tzn. nie będzie już zawierał chloroformu).

W rozdzielaczu oddziela się chloroform od wody (*5*), przemywa 2-proc. roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą (*6*), suszy nad chlorkiem wapniowym i destyluje.

Wydajność: ok. 30 g chloroformu (60% wyd. teor.).

Chloroform wrze w temp. 61°, ma charakterystyczną słodkawą woń, słodkawy smak; jego ciężar właściwy wynosi $d^{20} = 1{,}489$, a współczynnik refrakcji $n_D^{19} = 1{,}4457$. Miesza się w każdym stosunku z alkoholem, acetonem, eterem; nie miesza się z wodą.

Uwagi

1. Rurka odpływowa wkraplacza powinna sięgać nieco poniżej poziomu cieczy, której w kolbie jest około 500 ml.

2. Woda w odbieralniku ma służyć jako wierzchnia warstwa zapobiegająca parowaniu przedestylowanego chloroformu.

3. Handlowe wapno chlorowane powinno zawierać około 35% wag. chloru. Na krótko przed użyciem rozciera się je z taką ilością wody, aby mieszanina zawierała około 10% chloru. Należy zwrócić uwagę na dokładne roztarcie wapna chlorowanego.

4. Jeżeli reakcja przebiega zbyt gwałtownie i grozi przerzuceniem zawartości kolby do odbieralnika, należy zaprzestać ogrzewania i chłodzić kolbę przez zanurzenie w uprzednio przygotowanej łaźni z zimną wodą.

5. Chloroform tworzy dolną warstwę cieczy.

6. Objętości roztworu wodorotlenku sodowego i wody do przemywania powinny być w przybliżeniu równe objętości chloroformu.

Metody otrzymywania

Chloroform otrzymuje się z acetonu przez działanie wapnem chlorowanym [W. R. Orndorff, Jessel, Ann. **10**, 365 (1888)]. Chloroform można otrzymać również przez redukcję czterochlorku węgla cynkiem lub opiłkami żelaznymi w środowisku kwaśnym [Coupin, Chem. Zentr. **1896**, II, 15], a także przez elektrolizę roztworu chlorku potasowego lub wapniowego w rozc. alkoholu etylowym [R. Trechciński, Ż. fiz. chim. obszcz. **38**, 734 2/11 (1906); Chem. Zentr. **1907**, I, 13].

4. JODOFORM

Opracowała A. Chodkowska

$$CH_3CCCH_3 + 3\,KJ + 3\,NaOCl \longrightarrow (CJ_3COCH_3 + 3NaOH + 3\,KCl] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CHJ_3 + CH_3COONa + 2\,NaOH + 3\,KCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Aceton	(10 ml) 8 g	Kolba kulista	1,5 l
Jodek potasowy	30 g	Mieszadło mechaniczne	
Podchloryn sodowy	25 g	Kolba kulista	750 ml
Alkohol etylowy	300 ml	Chłodnica zwrotna	
		Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Lejek sitowy	
		Kolby z dnem płaskim	

Do roztworu 30 g (0,19 mola) jodku potasowego w 100 ml wody, umieszczonego w kolbie kulistej poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, dodaje się 10 ml (8 g — 0,13 mola) acetonu. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się małymi porcjami ok. 300 ml 5-proc. roztworu wodnego podchlorynu sodowego. Z chwilą gdy przestanie się już wydzielać żółty osad jodoformu (*1*), reakcja jest zakończona. Przerywa się mieszanie i po upływie 0,5 godz. odsącza się jodoform przez lejek sitowy, po czym przemywa się osad bardzo dokładnie wodą. Po wysuszeniu jodoform krystalizuje się z alkoholu etylowego (ok. 300 ml). Otrzymuje się żółte kryształy o *tt.* 119°, o charakterystycznym zapachu.

Wydajność: 17,5 g (35% wyd. teor.).

Jodoform jest rozpuszczalny w metanolu, etanolu, acetonie, eterze i chloroformie; jest nierozpuszczalny w wodzie i jest lotny z parą wodną. Pod wpływem powietrza i światła ulega powolnemu rozkładowi zarówno w stanie stałym, jak i w roztworach.

Uwagi

1. Następuje to zwykle po dodaniu ilości nieco większej niż 300 ml roztworu podchlorynu.

Metody otrzymywania

Jodoform można otrzymać przez działanie jodku potasowego na aceton wobec podchlorynu sodowego [H. Suillot, H. Raynaud, Bull. soc. chim. [3], **1**, 4 (1889)]; otrzymuje się również przez działanie jodu [R. Rother, Jahresber. Chem. **1874**, 317] bądź jodku potasowego i środków utleniających, jak podchloryny, dwuchromiany [J. Schwytzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin. 1931. 136; H. Abbott, J. Phys. Chem. **7**, 84 (1903)], w środowisku alkalicznym na alkohol etylowy, izopropylowy lub aceton. Elektrochemiczna metoda otrzymywania jodoformu polega na elektrolizie roztworu jodku potasowego, zawierającego węglan sodowy, w obecności alkoholu etylowego [J. E. Teeple, J. Am. Chem. Soc. **26**, 170 (1904)].

5. CHLOREK BENZYLU

Metoda a przez chlorowanie toluenu w fazie ciekłej

Opracował J. Kulesza

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

Odczynniki		Aparatura
Toluen	92 g	Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Chlor z butli		4 płuczki
Kwas siarkowy do płuczki		Lampa kwarcowa

Roztwór wodorotlenku sodowego do płuczki

Chłodnica zwrotna
Rurki szklane
Rurki do chlorku wapniowego
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Kolbę kulistą z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatruje się w termometr do 250°, którego koniec znajduje się w odległości ok. 2 cm. od dna naczynia, w chłodnicę zwrotną oraz w zgiętą pod kątem prostym rurkę sięgającą prawie do dna kolby służącą do wprowadzania chloru. Zewnętrzny koniec rurki połączony jest z dwiema szeregowo ustawionymi płuczkami, z których jedna połączona bezpośrednio ze źródłem chloru, napełniona jest do 1/5 objętości stęż. kwasem siarkowym, druga natomiast jest pusta i służy jako płuczka bezpieczeństwa. Wylot chłodnicy łączy się za pomocą rurki napełnionej chlorkiem wapniowym z dwiema płuczkami napełnionymi kolejno wodą i 10-proc. roztworem wodorotlenku sodowego. Rurki w płuczkach nie mogą być zanurzone w cieczy. Do połączeń używa się starych korków i starych rurek gumowych (*1*).

W kolbie umieszcza się 92 g (1 mol) suchego toluenu i kilka kawałków porowatej porcelany. Utrzymując ciecz w stanie lekkiego wrzenia wprowadza się do niej dość silny strumień chloru. Temperatura wrzącej cieczy stopniowo wzrasta i gdy zanurzony w niej termometr wykaże temp. 156° chlorowanie uważa się za skończone. Reakcję należy prowadzić w świetle słonecznym lub lampy kwarcowej. Pomyślne wyniki osiąga się również przez naświetlanie 200-watową żarówką.

Mieszaninę reakcyjną przelewa się do kolby Claisena i oddestylowuje pod zwykłym ciśnieniem niezmieniony toluen, a następnie po częściowym ochłodzeniu pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (*2*). Chlorek benzylu zbiera się w temp. 64—69°$_{12}$.

W czasie destylacji powtórnej produkt wrze w temp. 63—65°$_{12}$.

Wydajność: 90 g (70% wyd. teor. w stosunku do użytego toluenu).

W pozostałości znajduje się w niewielkich ilościach chlorek benzylidenu i fenylochloroform.

Uwagi

1. W idealnych warunkach chlorowania należałoby użyć wszelkich połączeń szlifowanych. Użycie starych korków gumowych daje jednak wyniki dość zadowalające.

Wskutek szybkiego nagryzania rurek kauczukowych przez chlor połączenia przewodów szklanych powinny być dokonane na „styk".

2. Chlorek benzylu można wyodrębnić przez destylację pod ciśnieniem zwykłym. Produkt surowy zbiera się w temp. 165—185° i destyluje powtórnie w temp. 178—182° (czysty chlorek benzylu wrze w temp. 179°).

Metody otrzymywania

Chlorek benzylu otrzymuje się: przez chlorometylowanie benzenu za pomocą paraformaldehydu, formaliny [Blanc, Bull. soc. chim. [4] **33**, 313 (1923); Lock, Ber. **74**, 1568 (1941)], wobec chlorowodoru za pomocą eteru chlorometylowego lub sym. eteru dwuchlorometylowego, [H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc. **117**, 510 (1920)]; przez chlorowanie toluenu chlorem [A. Cannizzaro, Ann. chim. [3] **45**, 468 (1855)] lub chlorkiem sulfurylu [M. S. Kharasch. N. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2146 (1939)]; z alkoholu benzylowego przez działanie chlorowodoru [J. F. Norris, Am. Chem. J. **38**, 638 (1907)] trójchlorku fosforu [R. H. Clark, H. R. L. Streight, Trans. Roy. Soc. Can. [3], **23**, III, 77 (1929)] lub chlorku tionylu [P. Carré, D. Libermann, Compt. rend. **198**, 274 (1934)].

6. CHLOREK BENZYLU

Metoda b przez chlorowanie toluenu w fazie gazowej

Opracował J. Ciechanowski

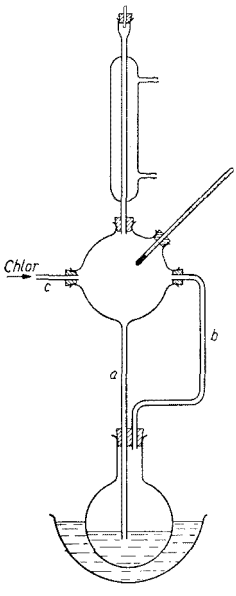
$$C_6H_5 \cdot CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5 \cdot CH_2Cl$$

Odczynniki		Aparatura	
Toluen	200 g	Kula szklana o czterech otworach i o ∅ ok. 12 cm,	
Chlor z butli		Chłodnica zwrotna dług. 80 cm	
		Kolba kulista	750 ml
		Deflegmator	
		Chłodnica Liebiga	
		Termometr 360°	
		Łaźnia olejowa	

Przyrząd do chlorowania toluenu zestawia się wg rys. 161 i umieszcza go na oknie w ten sposób, aby promienie słoneczne padały bezpośrednio na kulę przyrządu (*1*). Koniec chłodnicy zwrotnej łączy się za pomocą rurki z przyrządem do pochłaniania chlorowodoru. Do kolby wlewa się 200 g (ok. 2 moli) toluenu i ogrzewa go na łaźni olejowej do wrzenia. Para toluenu dostaje się przez rurkę *b* do kuli, gdzie napotyka strumień chloru wychodzący z rurki *c* (2). Wytworzony chlorek benzylu skrapla się i ścieka przez rurkę *a* do kolby. Nie zmieniony toluen skrapla się w chłodnicy zwrotnej i powraca do kolby. W miarę tworzenia się chlorku benzylu wzrasta temperatura wrzenia cieczy w kolbie. Temperaturę łaźni olejowej należy wskutek tego stopniowo podnosić, tak aby z chłodnicy zwrotnej ściekało stale dużo toluenu. Chlorowanie należy uważać za zakończone, gdy temperatura łaźni osiągnie 170—180°, a z chłodnicy zwrotnej nic już nie ścieka. Wtedy odłącza się kolbę od reszty zestawu, zakłada deflegma-

tor, łączy go z chłodnicą Liebiga i destyluje surowy chlorek benzylu (pod wyciągiem!).

Początkowo przechodzi nie zmieniony toluen, następnie frakcja wrząca w temp. 158—188° składająca się głównie z chlorku benzylu. Powyżej temp. 188° przechodzi niewielka ilość produktów więcej schlorowanych. Frakcję wrzącą w temp. od 158 do 188° destyluje się jeszcze raz zbierając chlorek benzylu w granicach temperatury 176—181° (*3*).



Rys. 161.

Wydajność: ok. 200 g (ok. 72% wyd. teor.).

Produkt jest cieczą bezbarwną o przenikliwym zapachu, drażniącą błony śluzowe i wywołującą łzawienie oczu, o *tw.* 179°. Nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, rozkłada się w wodzie gorącej; jest rozpuszczalny w dowolnym stosunku w alkoholu i w eterze.

Uwagi

1. Chlorowanie toluenu można również wykonywać w świetle lampy kwarcowej.

2. Chloru pobieranego z butli nie należy suszyć; chlorowanie zachodzi z chlorem wilgotnym lepiej niż z suchym.

3. Należy wystrzegać się wtarcia chlorku benzylu do oczu, unikać zabrudzenia nim rąk lub chusteczki do nosa.

Metody otrzymywania

Patrz prep. **5** oraz: N. I. Kursanow, Żurn. Russ. Chim. Obszcz. **38**, 1304 (1905).

7. α-CHLOROETYLOBENZEN

Opracował St. Porejko

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3 + HCl$$

Odczynniki		**Aparatura**	
Etylobenzen (patrz **65**)	101,5 g	Probówka ze szkła uwiolowego	200 ml
Chlor z butli		Chłodnica zwrotna 6 kulkowa	
Kwas siarkowy techn.	150 g	Lampa kwarcowa	
Chlorek wapniowy bezw.	30 g	Łaźnia wodna	
		2 płuczki	250 ml
		Kolba Claisena	200 ml
		Chłodnica Liebiga dług. 40 cm	
		Przedłużacz dwudrożny	

W probówce (*1*) poj. 200 ml umieszcza się 101,5 g (0,95 mola) etylobenzenu i zanurza się ją do 1/4 wysokości w łaźni wodnej. Wylot probówki należy zatkać korkiem, przez który wprowadza się chłodnicę zwrotną, bełkotkę do chloru i termometr. Po ogrzaniu zawartości probówki do temp. 70° włącza się lampę kwarcową (*2*) i przepuszcza powoli chlor z butli (*3*) przez płuczkę ze stęż. kwasem siarkowym. Między płuczką z kwasem siarkowym a bełkotką należy wmontować „odwrotnie" drugą pustą płuczkę jako zabezpieczenie.

Po przepuszczeniu 15,8 g chloru (*4*) zawartość reaktora studzi się i wymywa wodą w rozdzielaczu. Następnie produkt reakcji suszy się bezw. chlorkiem wapniowym i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby Claisena poj. 200 ml, zbierając frakcję wrzącą w temp. $84—94^{0}{}_{20-25}$.

Wydajność powyższej frakcji, zawierającej głównie α-chloroetylobenzen z niewielką domieszką β-chloroetylobenzenu, wynosi 120 g (90% wyd. teor. w stosunku do etylobenzenu). α-Chloroetylobenzen, jak i β-chloroetylobenzen są bezbarwnymi cieczami, które wrą pod zwykłym ciśnieniem z rozkładem. α-Chloroetylobenzen wrze w temp. $86^{0}{}_{20}$, β-chloroetylobenzen w tych samych warunkach w temp. o 5° wyższej. Oba związki mają zastosowanie do produkcji styrenu.

Uwagi

1. Do chlorowania najkorzystniej jest stosować wysokie, wąskie naczynia. Pożądane jest szkło uwiolowe. W szkle zwykłym powstaje dużo produktów dalszego chlorowania (wielochloroetylobenzeny).

2. Lampę kwarcową należy ustawić w odległości 30 cm od naczynia reakcyjnego.

3. Chlor należy przepuszczać z taką szybkością, aby ciecz w probówce była w świetle lampy kwarcowej słabozielona. Intensywne zielone zabarwienie świadczy o nadmiarze chloru, co prowadzi do otrzymania produktów dalszego chlorowania.

4. Należy przygotować wieszak lub podstawkę, która umożliwiłaby ważenie probówki na wadze technicznej. Probówkę z etylobenzenem należy starować przed reakcją, następnie przepuszczać chlor ze stałą szybkością i zważyć probówkę po upływie 0,5 godz. Z przyrostu masy oblicza się przypuszczalny czas potrzebny do wprowadzenia całej dawki chloru. Po skończeniu chlorowania sprawdza się przyrost masy. Uciążliwego ważenia można uniknąć używając fleometru cechowanego na chlor.

Metody otrzymywania

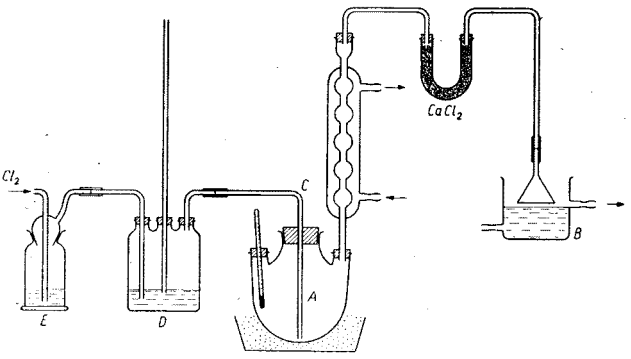
Opisana metoda jest modyfikacją ogólnie stosowanego sposobu chlorowania etylobenzenu [Schramm, Monatsh. **8**, 103 (1887); Ber. **26**, **1707**, (1893); E. Fischer, Schmitz, Ber. **29**, 2210 (1896)].

8. CHLOREK BENZYLIDENU
(chlorek benzaln)

Opracowali J. Beer i St. Lewak

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + 2\,HCl$$

Odczynniki		Aparatura
Toluen	50 g	Kolba kulista z trzema szyjami 100 ml
Chlor z butli ok.	40 g	Chłodnica zwrotna
Chlorek wapniowy		Łaźnia piaskowa
Kwas siarkowy stęż.		U-rurka
		Zestaw do pochłaniania chlorowodoru
		Płuczka z kwasem siarkowym
		Flaszka Wulfa
		Kolba destylacyjna
		Deflegmator
		Chłodnica powietrzna
		Kolby stożkowe



Rys. 162.

Aparaturę do otrzymywania chlorku benzylidenu zestawia się pod dobrze działającym wyciągiem w sposób podany na rys. 162. Reakcję prowadzi się w kolbie *A* z trzema szyjami, zaopatrzonej w termometr, rur-

kę *C* o średnicy ok. 7 mm oraz chłodnicę zwrotną. Zbiornik rtęci termometru powinien być zanurzony w cieczy i znajdować się w odległości ok. 2 cm od dna kolby. Rurka doprowadzająca chlor powinna sięgać prawie do dna kolby. Drugi koniec rurki *C* łączy się poprzez zawierającą kwas siarkowy flaszkę Wulfa *D* i zwykłą płuczkę *E* napełnioną kwasem siarkowym z butlą z chlorem lub z aparatem do wywiązywania chloru. Kolbę *A* umieszcza się na łaźni piaskowej. Wylot chłodnicy zwrotnej łączy się poprzez U-rurkę napełnioną chlorkiem wapniowym z aparatem do pochłaniania chlorowodoru *B* (*1*). Na dnie kolby umieszcza się kilka kawałków porowatej porcelany, wlewa 50 g (58 ml — 0,54 mola) toluenu, waży się kolbę z zawartością (*2*) i po wmontowaniu do aparatury ogrzewa. Gdy toluen zacznie wrzeć (110°), rozpoczyna się przepuszczanie chloru. Strumień gazu powinien być dość energiczny, nie za silny jednak, aby chlor nie wydobywał się na zewnątrz i nie porywał ze sobą kropelek toluenu. Łaźnię należy przez cały czas ogrzewać, tak żeby mieszanina znajdowała się w stanie równomiernego wrzenia. W miarę przebiegu reakcji temperatura podnosi się oraz wzrasta ciężar kolby (*3*). Reakcję uważa się za ukończoną, gdy temperatura wrzenia cieczy osiągnie 187°, a ciężar kolby wzrośnie o 37 g (0,52 mola chloru). Produkt reakcji poddaje się destylacji z użyciem deflegmatora. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 204—208° (*4*). Czysty chlorek benzylidenu wrze w temp. 206°.

Wydajność: 73 g (84% wyd. teor.).

Uwagi

1. Aparat do pochłaniania chlorowodoru (rys. 162) składa się z lejka o ϕ ok. 5 cm i zlewki przepływowej poj. 250 ml (z przylutowanymi u dołu i w połowie wysokości tubusami). Podczas pracy przepuszcza się przez zlewkę strumień zimnej wody. Zamiast zlewki z tubusami można użyć dużej zlewki z wodą, trzeba jednak znajdującą się w niej wodę zmieniać co pewien czas.

2. Zważenie naczynia reakcyjnego przed rozpoczęciem reakcji jest konieczne ze względu na późniejszą ilościową kontrolę chlorowania.

3. Wybitny wpływ na przebieg reakcji chlorowania wywiera światło. W słoneczny dzień albo przy użyciu lampy kwarcowej reakcja przebiega w ciągu 3—5 godz. Słabe naświetlenie parokrotnie przedłuża czas trwania reakcji.

4. Chlorek benzylidenu destylowany pod ciśnieniem zwykłym nie jest bezbarwny wskutek obecności produktów rozkładu. Staranna destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem daje produkt zupełnie czysty.

Metody otrzymywania

Chlorek benzylidenu można otrzymać przez chlorowanie toluenu chlorem [Beilstein, Kuhlberg, Neuhof. Ann. **146,** 322 (1868)], a także w reakcji aldehydu benzoesowego z pięciochlorkiem fosforu [Cahours, Ann. **70,** 39 (1850)] lub z chlorkiem tionylu [F. Loth, A. Michaelis, Ber. **27,** 2548 (1894); P. Hoering, F. Baum, Ber. **41,** 1918 (1908)]. Reakcja toluenu z chlorkiem tionylu daje chlorek benzylidenu oraz chlorek benzylidynu [H. Meyer, Monatsh. **36,** 729 (1915)].

9. CHLOREK BENZYLIDYNU
(trójchlorek benzowy, fenylochloroform)

Opracowali J. Beer i St. Lewak

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CCl_3 + 3\,HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Toluen	50 g	Kolba z trzema szyjami	100 ml
Chlor ok.	60 g	Chłodnica zwrotna	
Trójchlorek (lub pięciochlorek) fosforu	2 g	Łaźnia piaskowa	
Chlorek wapniowy		U-rurka	
		Lejek szklany	
		Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
		Płuczka z kwasem siarkowym	
		Flaszka Wulfa	
		Kolba Claisena	
		Chłodnica Liebiga	
		Przedłużacz dwudrożny	

Chlorek benzylidynu otrzymuje się w aparacie podobnym do opisanego (rys. 162) w przepisie na chlorek benzylidenu (*1*).

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 100 ml wprowadza się 50 g (58 ml, 0,54 mola) toluenu i 2 g trójchlorku lub pięciochlorku fosforu (*2*). Po ogrzaniu toluenu do wrzenia (na łaźni piaskowej) należy rozpocząć przepuszczanie dość szybkiego strumienia chloru. Od czasu do czasu kontroluje się przebieg chlorowania ważąc naczynie reakcyjne. Przy dobrym naświetleniu (*1*) reakcja dobiega do końca w ciągu 15—20 godz. Chlorowanie przerywa się z chwilą, gdy temperatura wrzenia cieczy osiągnie 215°, a ciężar naczynia reakcyjnego wzrośnie o 54 g (0,76 mola chloru). Wówczas ciecz przelewa się do kolby Claisena i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. 97—$98^0{}_{12}$. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi 214,5—215° (z częściowym rozkładem).

Wydajność: 94 g (90% wyd. teor.).

Uwagi

1. Patrz uwagi w przepisie na otrzymywanie chlorku benzylidenu (prep. 8).

2. Trójchlorek i pięciochlorek fosforu są katalizatorami kierującymi chlor do łańcucha bocznego.

Metody otrzymywania

Chlorek benzylidynu otrzymuje się przez chlorowanie toluenu wobec trójchlorku lub pięciochlorku fosforu [Beilstein, Kuhlberg, Ann. **146**, 331 (1868)] albo przez działanie pięciochlorku fosforu na chlorek benzoilu [Limpricht, Ann. **134**, 55 (1865)] lub przez działanie chlorku tionylu na toluen, otrzymując mieszaninę chlorku benzylidynu i chlorku benzylidenu [H. Meyer, Monatsh. **36**, 729 (1915)].

10. BROMOBENZEN

Opracowała J. Niebojewska

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{Fe} C_6H_5Br + HBr$$

$$C_6H_5Br + Br_2 \xrightarrow{Fe} p\text{-}C_6H_4Br_2 + HBr$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen	(90 ml) 78 g	Kolba do bromowania	500 ml
Opiłki żelazne *(1)*	2 g	Wkraplacz	100 ml
Brom	(53 ml) 160 g	Chłodnica Liebiga	
Chlorek wapniowy	30 g	Zlewka	1 l
Alkohol metylowy	100 ml	Lejek szklany	
		Kolba kulista	750 ml
		Kolba stożkowa	250 ml
		Kolba destylacyjna	150 ml

Kolbę do bromowania poj. 500 ml (kolba kulista z długą szyją zaopatrzoną w ukośnie przytopioną szeroką rurkę boczną, skierowaną w górę) łączy się z chłodnicą Liebiga osadzoną w korku tkwiącym w rurce bocznej. W pionowej szyi kolby umieszcza się wkraplacz (2). Z górnego końca chłodnicy Liebiga rurka szklana zakończona odwróconym lejkiem szklanym, połączonym z nią za pomocą kawałka węża gumowego, prowadzi do zlewki z zimną wodą służącą do pochłaniania bromowodoru. Lejek powinien znajdować się w odległości 1 cm ponad poziomem wody w zlewce. W kolbie umieszcza się 90 ml (1 mol) benzenu (wysuszonego uprzednio nad chlorkiem wapniowym) i 2 g grubych opiłków żelaznych. Z wkraplacza dodaje się powoli brom. Zwykle po upływie 15 min. reakcja rozpoczyna się — mieszanina zaczyna łagodnie wrzeć. Szybkość dopływu

bromu reguluje się w ten sposób, aby utrzymywać mieszaninę reagującą w stanie łagodnego wrzenia; należy unikać chłodzenia kolby wodą, ponieważ trudno przy tym zapobiec zbytniemu zahamowaniu reakcji. Po wkropleniu bromu ogrzewa się mieszaninę reakcyjną na łaźni wodnej w ciągu 1 godz. w temp. 25—30°, a przez dalsze 45 min. do temp. 60°, dopóki nie znikną brunatne pary bromu.

Następnie mieszaninę reakcyjną oddzieloną od opiłków żelaznych przemywa się w rozdzielaczu wodą i destyluje bromobenzen z parą wodną. Po ukazaniu się w chłodnicy białych kryształów p-dwubromobenzenu zmienia się odbieralnik i destyluje się tak długo, aż przechodzić będzie czysta woda. Oddestylowany najpierw bromobenzen oddziela się w rozdzielaczu od wody, suszy chlorkiem wapniowym w ciągu 1 godz. i destyluje. Frakcja wrząca do temp. 140° zawiera resztę niezmienionego benzenu, główna ilość bromobenzenu przechodzi w granicach temp. 150—170°. Pozostałość po destylacji przelewa się na gorąco do parownicy porcelanowej, a po skrzepnięciu dołącza do p-dwubromobenzenu oddestylowanego z parą wodną. Frakcję wrzącą w temp. 150—170° destyluje się ponownie zbierając frakcję wrzącą w granicach temperatur 152—158°.

Wydajność: ok. 80 g bromobenzenu (ok. 50% wyd. teor.).

Odsączony p-dwubromobenzen należy osuszyć na talerzu porowatym i przekrystalizować z alkoholu metylowego z dodatkiem węgla aktywnego. Na każdy gram p-dwubromobenzenu potrzeba ok. 5 ml alkoholu.

Wydajność: ok. 24 g (ok. 10%).

Bromobenzen — ciecz o gęstości 1,499, lotna z parą wodną, słabo rozpuszcza się w wodzie, łatwo zaś w alkoholu i eterze.

p-Dwubromobenzen — ciało stałe, o *tt.* 89°, rozpuszcza się dobrze w alkoholu, bardzo dobrze w eterze. Jest trudno rozpuszczalny w wodzie.

Uwagi

1. Zamiast opiłków żelaznych można użyć innych przenośników chlorowców, np. pirydyny lub ortęci magnezu.

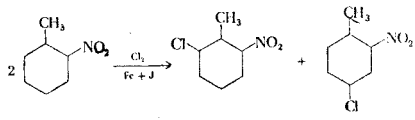
2. Wydajność reakcji zależy w dużym stopniu od prawidłowego zestawienia i szczelności aparatury. Ponieważ brom nagryza gumę i korek, najlepiej jest zastosować naczynia z doszlifowanymi korkami szklanymi. W braku takiej aparatury zwykłe korki należy uszczelnić w kąpieli parafinowej.

Metody otrzymywania

Bromobenzen otrzymuje się najczęściej przez bromowanie benzenu w obecności opiłków żelaznych; otrzymać go można również ze związków dwuazoniowych [Sandmeyer, Ber. **17**, 2652 (1884)].

11. 6-CHLORO-2-NITROTOLUEN i 4-CHLORO-2-NITROTOLUEN *(1)*

Opracował M. Russocki



Odczynniki

p-Nitrotoluen (patrz **22**)	685 g
Chlorek żelazowy bezw. sublimowany	13 g
Jod	1,5 g
Chlor z butli	300 g
Kwas solny	10 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40-proc.	10 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Rozdzielacz	2 l
Kolba kulista	1 l
Kolumna ⌀ 30-35 mm, dług. 120-180 cm, wypełniona ciętą rurką szklaną ⌀ 6-8 mm	
Deflegmator z kroplomierzem	
Chłodnica Liebiga	0,5 m
Przedłużacz trójdrożny	
Kolby kuliste	200 ml
Pompa próżniowa (3-5 m³/godz.)	
Wirówka koszowa	⌀ 150 mm

Do reakcji używa się kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l. W środkowej szyi znajduje się rurka sięgająca do dna kolby, zakończona bełkotką do gazu, w bocznych szyjach rurka odprowadzająca chlorowodór do pochłaniacza i termometr do 100°. Do kolby wlewa się 685 g (5 moli) suchego (*2*) nitrotoluenu, dodaje 12 g sublimowanego chlorku żelazowego i 1,5 g jodu (*3*). Kolbę taruje się, a następnie wpuszcza silny strumień chloru z taką szybkością, aby gazy odlotowe nie zawierały chloru, co sprawdza się papierkiem jodowo-skrobiowym. Ciecz ogrzewa się samorzutnie, temperatura nie powinna jednak przekroczyć 60°. W razie potrzeby kolbę chłodzi się wodą. Chloruje się tak długo, aż przyrost ciężaru kolby wyniesie ok. 150 g, czyli ok. 4,25 mola chloru, tj. 85% ilości teoretycznej (*4*). Produkt chlorowania wymywa się w rozdzielaczu najpierw wodą zakwaszoną kwasem solnym, następnie 2—3 razy czystą wodą — do wymycia roztworu chlorku żelazowego (żółta barwa) — potem wodą z dodatkiem wodorotlenku sodowego i znów wodą. Produkt suszy się w kolbie przez ogrzanie roztworu do temp. 100—105° i przedmuchiwanie w ciągu kilku minut strumienia powietrza.

Wydajność: ok. 830 g oleju.

Surowy olej zawiera ok. 15% molowych o-nitrotoluenu, 30% 4-chloro-2-nitrotoluenu, 50% 6-chloro-2-nitrotoluenu i 5% produktów o większej zawartości chloru. Olej destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem stosując kolbę Claisena poj. 1 l, zaopatrzoną w kolumnę dług. 120—150 cm,

⌀ 30—35 mm, z wypełnieniem (pociętą rurką szklaną) i deflegmator z kroplomierzem połączony z chłodnicą Liebiga dług. 0,5 m; na chłodnicę zakłada się przedłużacz trójdrożny, jako odbieralników używa się 3 kolb kulistych poj. 200 ml. Kolbę ogrzewa się na łaźni olejowej.

Na podstawie podanych w uwadze (*1*) temperatur wrzenia sporządza się wykres prężności par trzech głównych składników mieszaniny i po ustaleniu się ciśnienia wyznacza linię destylacji izobarycznej zbierając frakcje według temperatur odczytanych na wykresie. Stopień deflegmacji obserwuje się w odbieralniku i w kroplomierzu deflegmatora; ten ostatni powinien zwracać co najmniej 15 kropel na jedną kroplę destylatu, co można regulować przez odpowiednie ogrzewanie kolby (termometr w oleju) i chłodzenie deflegmatora. Dobrze izolowana kolumna powinna być całkowicie wypełniona zawieszoną flegmą. Odpędza się najpierw niezmieniony o-nitrotoluen aż do osiągnięcia temperatury wrzenia 6-chloro-2-nitrotoluenu (frakcja I). Następnie w granicach 2^0 zbiera się frakcję II, zawierającą głównie izomer 6,2. Z kolei odbiera się frakcję III aż do osiągnięcia temperatury wrzenia 4-chloro-2-nitrotoluenu. Wreszcie frakcję IV destyluje się prawie do końca.

Frakcję II wymraża się mieszając w naczyniu zanurzonym w lodzie, aż do osiągnięcia temp. $+6^0$; oziębia się do tej samej temperatury wirówkę (*5*) i odwirowuje wydzielony 6-chloro-2-nitrotoluen. Odciek z wirówki dołącza się do frakcji III.

Frakcję IV wymraża się i wiruje w taki sam sposób wydzielając z kolei 4-chloro-2-nitrotoluen. Odciek dołącza się do frakcji III i wraz z nią frakcjonuje ponownie; następnie wymraża się i odwirowuje w stałej temperaturze (*5*). Wydajność zależy od rodzaju aparatury i od umiejętnego przeprowadzenia destylacji. Z pierwszej destylacji można otrzymać 150—260 g izomeru 6-chloro-2-nitro i 30—60 g izomeru 4-chloro-2-nitro, z odcieków po powtórnej destylacji — trochę mniej. Na dużych kolumnach technicznych osiąga się wyniki znacznie lepsze.

Oba izomery mają, zależnie od stopnia odwirowania, temp. topnienia w granicach 30—35^0. Jednakowo wyglądające kryształy rozpływają się natychmiast po zmieszaniu na jednorodny olej.

Chemicznie czyste preparaty można otrzymać, dodając do stopionego produktu parę procent benzenu; po zakrystalizowaniu wiruje się do osiągnięcia normalnej temperatury krzepnięcia.

Uwagi

1. Podczas chlorowania o-nitrotoluenu powstaje 25—40% 4-chloro-2-nitrotoluenu i 60—75% 6-chloro-2-nitrotoluenu, zależnie od temperatury reakcji i rodzaju użytego katalizatora. Oprócz tego powstaje 2-nitro-

4,6-dwuchlorotoluen. Oba izomery mają prawie jednakowe temperatury topnienia, a temperatury wrzenia różnią się również nieznacznie

o-nitrotoluen		4-chloro-2-nitrotoluen	6-chloro-2-nitrotoluen
tt.		35,4°	35,9°
tw.$_{744}$	222,3°	246°	241,6°
tw.$_{20}$	109°	133,3°	129,4°
tw.$_{15}$	103°	127°	122,7°
tw.$_{10}$	95°	118°	114°

Rozdziela się je przez destylację frakcyjną i wymrażanie.

2. o-Nitrotoluen musi być odwodniony najlepiej przez destylację lub ogrzanie do temp. 100° i przedmuchanie suchego powietrza, gdyż użyty jako katalizator bezw. chlorek żelazowy wiążąc wodę nie rozpuszcza się w o-nitrotoluenie i traci własności katalizatora reakcji.

3. Zamiast bezw. chlorku żelazowego można użyć pyłu żelaznego i jodu.

4. Przy wprowadzeniu większej ilości chloru powstaje zbyt wiele dwuchloronitrotoluenu.

5. Jeśli nie ma dość małej wirówki, można użyć większej, rozdzielając równo masę krystaliczną do dwóch jednakowych woreczków płóciennych, układając je symetrycznie w wirówce, z zachowaniem równowagi. Wirować należy w ściśle określonej temperaturze. Im będzie ona wyższa, tym czystszy będzie produkt, lecz mniejsza wydajność. Z wirówki można pobierać próby w miarę odwirowywania i podnosić stopniowo temperaturę aż do osiągnięcia żądanej czystości.

Metody otrzymywania

6-Chloro-2-nitrotoluen można również otrzymać przez chlorowanie o-nitrotoluenu w obecności $SbCl_5$ [pat. niem. 107505; Chem. Zentr. **1900**, I, 1110, P. Cohn, Monatsh, **22**, 474 (1901)].

12. p-BROMOANIZOL
(1-metoksy-4-bromobenzen)

Opracował J. Szychliński

$$C_6H_5OCH_3 + Br_2 \longrightarrow p\text{-}Br \cdot C_6H_4OCH_3 + HBr$$

Odczynniki

Anizol (patrz **90**)	22 g
Brom	32 g
Wodorotlenek sodowy	
Eter etylowy	
Chlorek wapniowy bezw.	

Aparatura

(pożądany komplet łączony na szlify)
Kolba kulista 100 ml
Chłodnica zwrotna
Wkraplacz
Rozdzielacz
Zestaw do destylacji frakcyjnej
Kolby stożkowe

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej we wkraplacz (*1*) i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 22 g (0,2 mola) anizolu. Ogrzewając anizol do łagodnego wrzenia, wkrapla się 32 g (0,2 mola) bromu w takim tempie, żeby po przerwaniu wkraplania barwa bromu znikała w ciągu kilku sekund (*2*). Uchodzący przez chłodnicę zwrotną bromowodór odprowadza się i pochłania w wodzie (*3*). Po 15 min. od momentu dodania całości bromu przerywa się ogrzewanie i po ostudzeniu zawartość kolby zadaje się 100 ml eteru. Roztwór eterowy przemywa się w rozdzielaczu rozc. roztworem wodorotlenku sodowego, następnie wodą, suszy bezw. chlorkiem wapniowym i sączy. Eter oddestylowuje się z łaźni wodnej, a pozostałość — pod zwykłym ciśnieniem zbierając frakcję przechodzącą w temp. 213—223°.

Wydajność: ok. 23 g (ok. 60% wyd. teor.).

p-Bromoanizol jest ciężką cieczą o przyjemnej, charakterystycznej woni. Różne źródła podają temperaturę wrzenia jako 213—216° lub 223°; według spostrzeżeń dokonanych w toku opracowania preparatu *tw.* wynosi 215—216°; *tt.* 11,5°, współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1{,}5605$(*4*).

Uwagi

1. Wkraplacz powinien mieć rurkę możliwie długą, aby zawarty w nim brom nie ogrzewał się zbyt silnie.

2. Zanikanie barwy bromu obserwuje się w fazie gazowej nad wrzącą cieczą.

3. Zestaw jak w innych preparatach tej grupy.

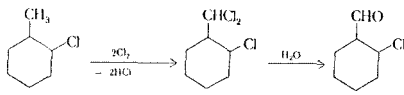
4. Destylacja nie zapewnia uwolnienia preparatu od o-bromoanizolu ze względu na bliskie temperatury wrzenia obu izomerów. Pomiar współczynnika załamania światła pozwala łatwo zbadać czystość preparatu Dla o-bromoanizolu $n_D^{20} = 1{,}5725$.

Metody otrzymywania

p-Bromoanizol otrzymuje się przez bromowanie anizolu bromem w roztworze siarczku węgla [A. Michaelis], L. Weitz, Ber. **20,** 49, (1887)] lub kwasu octowego [Bodroux, Compt rend. **136**, 378 (1903)], w roztworze chloroformu [V. Grignard, E. Bellet, C. Courtot, Ann. [9] **4,** 47 (1915)] lub za pomocą pięciobromku fosforu [W. Autenrieth, R. Mühlingshaus, Ber. **39,** 4100 (1906). Można też działać parami bromu na wodny roztwór kwasu p-metoksybenzenosulfonowego [A. Meldrum. M. Shah, J. Chem. Soc. **123**, 1984 (1923)], albo działać p-toluenosulfonianem metylu w 10-proc. wodnym roztworze wodorotlenku potasowego na p-bromofenol [E. Barnett, J. Cook. J. Wiltschire, J. Chem. Soc, **1927,** 1728].

13. ALDEHYD o-CHLOROBENZOESOWY

Opracował M. Russocki



Odczynniki

o-Chlorotoluen suchy (*tw.* 159°)	254 g
Trójchlorek fosforu	2 g
Chlor z butli	300 g
Kwas siarkowy techn. stęż.	500 g
Węglan sodowy	10 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami (szlif) (ze szkła Uviol, Pyrex lub Duran)	400 ml
Chłodnica zwrotna i rurka do wprowadzania chloru, dochodząca do dna	
Lampa rtęciowa	
Kolba Claisena z kolumną (⌀ 25 mm, dług. ~ 60 cm)	500 ml
Deflegmator	
Przedłużacz trójdrożny	
3 kolby kuliste	150 ml
Pompa próżniowa	
Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Kolba kulista	1 l
Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Rozdzielacz	1 l
Zlewka	4 l
Przegrzewacz do pary	

Do aparatury szlifowej do chlorowania, składającej się z kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 400 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i rurkę do wprowadzania chloru, dochodzącą do dna kolby, wprowadza się 254 g (2 mole) o-chlorotoluenu nie zawierającego żelaza (*1*) i 2 g trójchlorku fosforu, taruje aparat na wadze (*2*), umieszcza go w oknie w ostrym świetle słonecznym lub oświetla się lampą rtęciową.

Wylot chłodnicy zwrotnej łączy się z pochłaniaczem chlorowodoru. Aparat ogrzewa się palnikiem do temp. 130° i wpuszcza chlor możliwie szybko, ale tak, aby gazy idące do pochłaniacza i woda, która się w nim znajduje, nie przybrały zielonej barwy chloru.

Temperaturę podnosi się stopniowo w miarę postępu chlorowania dochodząc do temp. 160—170°. Chloruje się tak długo, aż ciężar aparatu zwiększy się o 136—137 g, a ciężar właściwy cieczy w temp. 20° wzrośnie

do 1,395—1,400. Po przerwaniu dopływu chloru ciecz gotuje się krótko w celu odpędzenia rozpuszczonego chlorowodoru i pozostawia do ostygnięcia.

Ciecz destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem stosując kolbę Claisena poj. 500 ml z kolumną (⌀ 25 mm, dług. 60 cm) i deflegmatorem. Kolumna musi być wypełniona zawieszoną flegmą, a stopień deflegmacji powinien wynosić 3—5. Do temp. 101,5°/₁₀ destyluje przedgon. Chlorek o-chlorobenzylidenu pod ciśn. 10 mm Hg zbiera się w temp. 101,5—130°. Otrzymuje się 300—310 g bezbarwnej cieczy o bardzo ostrym, wywołującym łzawienie, zapachu (3).

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i rurkę odprowadzającą chlorowodór, wprowadza się 500 g techn. stęż. kwasu siarkowego i 250 g świeżego chlorku o-chlorobenzylidenu, przemytego wodą w rozdzielaczu. Kolbę łączy się z pochłaniaczem chlorowodoru i uruchamia szybkoobrotowe mieszadło tak, aby olej zemulgować z kwasem siarkowym. Z cieczy wydziela się żywy strumień gazowego chlorowodoru, a temperatura samorzutnie obniża się. Gdy wypływ chlorowodoru ustaje, kolbę ogrzewa się podnosząc stopniowo temperaturę do 30—40°, co trwa ok. 12 godz.

Po ustaniu wydzielania się chlorowodoru zawartość kolby wlewa się do 3 l zimnej wody, pozostawia do odstania, zlewa z wierzchu część warstwy wodnej, a resztę dokładnie rozdziela w rozdzielaczu, przemywa zimną wodą z dodatkiem węglanu sodowego, w końcu wodą (4).

Surowy olej destyluje się z parą wodną przegrzaną do temp. 120—140° stosując kolbę kulistą poj. 1 l i ogrzewając ją na łaźni olejowej do temp. 120—140°, oddestylowuje się o-chlorobenzaldehyd.

Wydajność: 150 g (53,3% teor.) bezbarwnego oleju o temperaturze krzepnięcia +11° i ostrym, kłującym zapachu.

Uwagi

1. Żelazo jest katalizatorem kierującym chlor do pierścienia benzenowego. Ponadto katalityczne działanie żelaza powoduje kondensację chlorku o-chlorobenzylidenu z wydzieleniem chlorowodoru i powstawanie produktów żywicowatych.

2. Podczas ważenia należy przestrzegać, aby chłodnica opróżniona była z wody zawsze w jednakowy sposób.

3. Należy pracować ostrożnie, pod wyciągiem, nie rozlewać nawet minimalnych ilości i nie oblewać rąk.

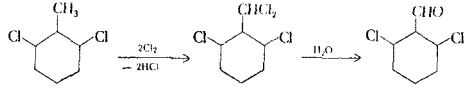
4. Należy unikać nadmiaru węglanu sodowego, gdyż aldehydy w obecności alkaliów ulegają reakcji Cannizzaro.

Metody otrzymywania

Aldehyd o-chlorobenzoesowy otrzymuje się przez ogrzewanie chlorku o-chlorobenzylidenu z wodą [Henry, Ber. **2**, 136 (1869)]; przez ogrzewanie chlorku o-chlorobenzylidenu z kwasem szczawiowym [Erdmann, Kirchhoff. Ann. **247**, 368 (1888)]; przez utlenienie o-chlorotoluenu za pomocą MnO_2 i H_2SO_4 [Gilliard, Monnet, pat. niem. 101 221; Chem. Zentr. 1899, **5**, 960; Erdmann, Ann. **272**, 152 (1893)].

14. ALDEHYD 2,6-DWUCHLOROBENZOESOWY

Opracował M. Russocki



Odczynniki

2,6-Dwuchlorotoluen (patrz **166**) (*tw.* 199°)	322 g
Trójchlorek fosforu	2 g
Chlor z butli	300 g
Kwas siarkowy, techn. stęż.	500 g
Węglan sodowy	10 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami (szlif.) ze szkła Uviol lub Pyrex	400 ml
Chłodnica zwrotna z rurką do wprowadzania chloru, dochodzącą do dna	
Lampa rtęciowa	
Kolba Claisena z kolumną (⌀ 25 mm, dług. — 60 cm)	500 ml
Deflegmator	
Przedłużacz trójdrożny	
3 Kolby kuliste	150 ml
Pompa próżniowa	
Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Kolba kulista	1 l
Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Rozdzielacz	1 l
Zlewka	4 l
Przegrzewacz do pary	

Aldehyd 2,6-dwuchlorobenzoesowy otrzymuje się wg przepisu na aldehyd o-chlorobenzoesowy (patrz **13**). Chloruje się w temperaturze wrzenia (200°) aż do uzyskania przyrostu ciężaru o 137 g i ciężaru właściwego cieczy 1,53 (w temp. 20°).

Oddestylowuje się 3—4% przedgonu do gęstości 1,535 i następnie zbiera główną frakcję w temp. 138^0—$145^0{}_{12}$.

Wydajność: ok. 360 g (ok. 80%) chlorku dwuchlorobenzylidenu bezbarwnej cieczy o silnym zapachu powodującym łzawienie i o gęstości 1,5414 (w temp. 20°). Hydrolizę prowadzi się w temp. 50—55°. Aldehyd krzepnie w temp. 70—71°, dlatego podczas destylacji z parą wodną chłodnica powinna być gorąca. Można również zbierać destylat do kolby oziębianej wodą, bez stosowania chłodnicy. Produkt sączy się na lejku sitowym i suszy na bibule. Wydajność: z 250 g chlorku dwuchlorobenzylidenu — 160 g (84% wyd. teor.) kryst. aldehydu 2,6-dwuchlorobenzoesowego o ostrym, przenikliwym zapachu.

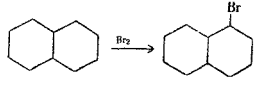
Metody otrzymywania

Aldehyd 2,6-dwuchlorobenzoesowy otrzymuje się przez utlenianie 2,6-dwuchlorotoluenu [pat. niem. 199943, Chem. Zentr. **1908**, II, 363].

15. α-BROMONAFTALEN

Opracował J. Ciechanowski

Metoda a



Odczynniki		Aparatura	
Naftalen	51 g	Kolba kulista	200 ml
Czterochlorek węgla	(17 ml) 28 g	Kolba stożkowa	500 ml
Brom	(22,5 ml) 71 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy, sproszkowany	3 g	Wkraplacz	100 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	
		Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
		Łaźnia wodna	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Kolba Claisena	150 ml

W kolbie kulistej poj. 200 ml rozpuszcza się 51 g (0,4 mola) naftalenu w 28 g (17 ml) czterochlorku węgla. Kolbę zaopatruje się w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, sprawną chłodnicę zwrotną i wkraplacz, którego rurka odpływowa znajduje się pod powierzchnią cieczy. Górny wylot chłodnicy połączony jest z rurką szklaną zgiętą 2 razy, za pomocą której odprowadza się powstający bromowodór nad powierzchnię wody znajdującej się w kolbie stożkowej (ok. 1 cm od powierzchni wody). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni wodnej do lekkiego wrzenia, po czym wkrapla się do niej 71 g (22,5 ml, 0,44 mola) bromu

z taką szybkością, aby nie przechodził on wraz z bromowodorem do wody. Dodawanie bromu trwa ok. 1,5 godz. Przez cały czas, aż do zaprzestania wydzielania się bromowodoru (ok. 35—40 min.), utrzymuje się mieszaninę w stanie lekkiego wrzenia i ciągle ją miesza. Następnie oddestylowuje się całkowicie czterochlorek węgla z łaźni wodnej, stosując chłodnicę Liebiga, pod nieco zmniejszonym ciśnieniem (*1*). Pozostałość w kolbie zadaje się 2—3 g sproszkowanego NaOH i miesza w ciągu 2 godz. ogrzewając do temp. 90—100° (*2*). Ciecz destyluje się z kolby Claisena pod zmniejszonym ciśnieniem. Przedgon zawiera dość znaczne ilości niezmienionego naftalenu. Po oziębieniu odsącza się go możliwie dokładnie na lejku sitowym. Frakcję główną destylującą w temp. 132—135°$_{12}$ lub 145—148°$_{20}$ stanowi bromonaftalen. W temperaturze wyższej przechodzą dwubromonaftaleny, które zbiera się osobno (*3*). Z oleju otrzymanego z przedgonu (po oddzieleniu naftalenu) można wydestylować dalszą porcję α-bromonaftalenu.

Wydajność: ok. 60—62 g α-bromonaftalenu (72—75% wyd. teor.) oraz ok. 3 g mieszaniny dwubromonaftalenów (o *tt.* ok. 60°).

Uwagi

1. W tym celu umocowuje się szczelnie na korku koniec chłodnicy Liebiga w szyi kolby ssawkowej, a jej otwór boczny łączy z pompą wodną.

2. Oczyszczenie surowego α-bromonaftalenu za pomocą wodorotlenku sodowego jest konieczne, w przeciwnym bowiem razie produkt zawiera zanieczyszczenia, które stale wydzielają bromowodór.

3. Podczas bromowania naftalenu powstaje prawie czysty α-bromonaftalen oraz bardzo niewielkie ilości 1,4 i 1,5-dwubromonaftalenu.

16. α-BROMONAFTALEN

Opracował J. Ciechanowski

Metoda b

Odczynniki		Aparatura	
Naftalen	42 g	Zlewka	200 ml
Brom	(17 ml) 54 g	Wkraplacz	25 ml
		Rozdzielacz	200 ml
		Kolba Claisena	150 ml
		Zestaw do destylacji z przegrzaną parą wodną	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Łaźnia wodna	

W zlewce poj. 200 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne oraz wkraplacz, umieszczonej na łaźni wodnej, ogrzewa się 42 g (ok. 0,3 mola)

drobno sproszkowanego naftalenu z 50 ml wody do temp. 40—50°. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się 54 g bromu (rurka wkraplacza znajduje się pod powierzchnią cieczy) w takim tempie, aby temperatura łaźni nie przekroczyła 50°. Mieszanie musi trwać aż do zaniku żółtej barwy masy reakcyjnej. Wówczas przelewa się zawartość zlewki do rozdzielacza i oddziela powstały ciężki olej od wody. W celu oddzielenia bromonaftalenu od niezmienionego naftalenu olej destyluje się z przegrzaną do temp. 130° parą wodną. Powinno przedestylować ok. 80—90 ml cieczy wraz z naftalenem, bromowodorem i innymi zanieczyszczeniami. Pozostały olej suszy się chlorkiem wapniowym i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję w temp. 145—148°$_{20}$.

Wydajność: ok. 34—40 g (50—59% wyd. teor.).

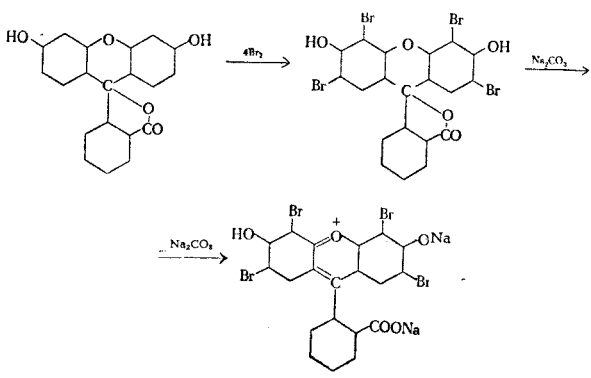
α-Bromonaftalen jest to ciecz bezbarwna o *tw.* 281,1°, rozpuszczalna w gorącej wodzie oraz w alkoholu, eterze i benzenie. Wyróżnia się wysokim współczynnikiem załamania światła $n_D^{20} = 1{,}657$.

Metody otrzymywania

α-Bromonaftalen otrzymuje się przez bromowanie naftalenu w wodzie [Clarke, Schram, Org. Synth. **1**,35 (1921)] w czterochlorku węgla [Blicke, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2846 (1927)] w wodzie oraz przez działanie bromu na naftalen w siarczku węgla [Glaser, Ann. **135**, 40 (1865); Otto, Ann. **147**, 166 (1868)] lub przez działanie bromu na naftalen bez rozpuszczalnika [Wahlforss Z. f. Chem. **1865**,3].

17. EOZYNA

Opracował M. Russocki



Odczynniki	
Fluoresceina czerwona lub żółta (patrz 310)	16,6 g
Brom	35 g
Alkohol etylowy	140 ml
Wodorotlenek potasowy	12 g
Węglan sodowy bezw.	2,5 g
Amoniak, roztwór 25-proc.	150 ml

Aparatura	
Kolba kulista z trzema szyjami	200 ml
Mieszadło mechaniczne	
Wkraplacz lub biureta Winklera	
Lejek sitowy ∅ 8 cm	
Kolba ssawkowa	500 ml
Kolba destylacyjna	500 ml
Chłodnica Liebiga dług. 80 cm	
Kolba kulista	100 ml
Krystalizator	250 ml

A. Czterobromofluoresceina

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 200 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz lub biuretę Winklera, wprowadza się 100 ml alkoholu etylowego i 16,6 g (0,05 mola) czystej fluoresceiny. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się 36 g (0,45 mola) bromu. Temperatura podnosi się samorzutnie; szybkość wkraplania i chłodzenia wodą na łaźni wodnej należy tak regulować, aby temperatura nie przekroczyła 40°; w przeciwnym razie wydzielający się bromowodór nie rozpuszcza się w alkoholu, lecz uchodzi na zewnątrz (dymi). Podczas wkraplania zmniejsza się stopniowo osad fluoresceiny, a roztwór przybiera barwę czerwoną. Po wkropleniu połowy ilości bromu osad znika, gdyż utworzona dwubromofluoresceina jest łatwo rozpuszczalna w alkoholu. Podczas dalszego dodawania bromu wydzielają się stopniowo ceglaste kryształy czterobromofluoresceiny. Po wkropleniu całkowitej ilości bromu roztwór miesza się jeszcze przez 15 min., po czym pozostawia ciecz przez dobę do krystalizacji.

Wydzielone kryształy odsącza się na lejku sitowym i przemywa 20 ml alkoholu (*1*). Krystaliczna czterobromofluoresceina zawiera 1 cząsteczkę alkoholu. W celu usunięcia alkoholu produkt należy wysuszyć w temp. 110°.

Wydajność: 30 g (92% wyd. teor.).

B. Eozyna — sól sodowa czterobromofluoresceiny

W kolbie kulistej poj. 100 ml rozpuszcza się 2,5 g węglanu sodowego w 10 ml gorącej wody, wstrząsając dodaje 15 g czterobromofluoresceiny i ogrzewa na łaźni wodnej tak długo, aż roztwór przestanie się pienić. Następnie dodaje się 50 ml etanolu i ogrzewa ciecz do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Gorący roztwór sączy się i pozostawia do następnego dnia do krystalizacji. Wypadają ładne kryształy eozyny, które odsącza się i suszy w temp. 50—60°.

C. Eozyna — sól amonowa czterobromofluoresceiny

Do krystalizatora poj. 250 ml wlewa się 150 ml 25-proc. roztworu amoniaku, przykrywa krystalizator siatką żelazną, kładzie na siatkę krążek bibuły, a na bibule układa się równomiernie 15 g czterobromofluoresceiny. Całość nakrywa się kloszem szklanym lub dużą zlewką. Czerwone kryształki ciemnieją i przybierają metaliczny połysk. Po kilku godzinach sprawdza się rozpuszczalność kryształów w wodzie. Jeśli barwnik rozpuszcza się bez pozostałości ani zmętnienia, to sól amonowa jest gotowa.

Wydajność: ilościowa.

Uwagi

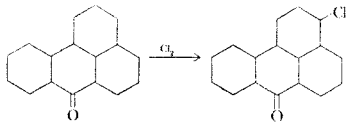
1. Przesącz alkoholowy przenosi się z powrotem do kolby zaopatrzonej w mieszadło, dodaje się 12 g rozdrobnionego wodorotlenku potasowego i miesza w ciągu 4—5 godz. Wodorotlenek potasowy rozpuszcza się, natomiast krystalizuje bromek potasowy, który odsącza się na lejku sitowym i przemywa 20 ml etanolu. W celu oczyszczenia intensywnie jeszcze zabarwionego bromku, rozpuszcza się na gorąco w jak najmniejszej ilości wody, dodaje nieco węgla aktywnego, sączy się i odbarwiony roztwór zagęszcza na parownicy do krystalizacji; otrzymuje się ok. 30 g bromku potasowego.

Metody otrzymywania

Eozynę otrzymuje się przez działanie bromu na fluoresceinę w kwasie octowym lub w alkoholu etylowym [Baeyer, Ann. **183**, 36 (1876); Gillard, pat. niem. 108838, Frdl. 5, 216].

18. 3-CHLOROBENZANTRON

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
Benzantron (patrz 259) czysty	23 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kwas siarkowy stęż. 98-proc.	135 g	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlor z butli		2 pluczki	
		Kolba ssawkowa	250 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa (duża)	

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, rozpuszcza się powoli, energicznie mieszając, 23 g (0,1

mola) czystego (najlepiej sublimowanego) benzantronu w 135 g (1,37 mola) stęż. kwasu siarkowego. Roztwór staje się silnie czerwony i ma brunatną fluorescencję. Miesza się go jeszcze pół godziny aż do całkowitego rozpuszczenia benzantronu, po czym wylewa na 500 g lodu w 1500 ml wody silnie mieszając. Następnie sączy się wytrącony benzantron i przemywa go kilkakrotnie ciepłą wodą (*1*). Dobrze odsączony mokry produkt zawiesza się w kolbie w 250 ml wody i powoli ogrzewa do wrzenia. Jedna szyja kolby połączona jest z butlą zawierającą gazowy chlor przechodzący przez płuczkę ze stęż. kwasem siarkowym. Druga szyja połączona jest rurką odprowadzającą utworzony chlorowodór z drugą płuczką zawierającą dokładnie odmierzoną ilość wody. Z chwilą gdy roztwór zaczyna wrzeć, przepuszcza się powolny strumień chloru z butli, poprzez płuczkę z kwasem siarkowym. Szybkość przepływu chloru reguluje się w ten sposób, aby przez pierwszą płuczkę przechodził jeden pęcherzyk chloru na sekundę. Roztwór w kolbie zmienia barwę z cytrynowożółtej na żółtą i powoli ciemnieje aż do odcienia złocistożółtego, co trwa około 3 godz. Wytworzony podczas reakcji chlorowodór pochłania się wodą w drugiej płuczce, nieprzereagowany zaś chlor uchodzi przez płuczkę do wyciągu. Po upływie 3 godz. pobiera się z płuczki-pochłaniacza (dokładnie odmierzona ilość wody) 5 ml roztworu, zadaje nadmiarem tiosiarczanu sodowego, w celu usunięcia wolnego chloru, po czym miareczkuje wytworzony w reakcji i pochłonięty przez wodę chlorowodór. Jeżeli analiza daje wyniki stwierdzające, że przereagowało ok. 80% benzantronu, reakcję przerywa się i po ostudzeniu odsącza utworzony chlorobenzantron przemywając go kilkakrotnie wodą z dodatkiem tiosiarczanu sodowego. Produkt suszy się w temp. 65°.

Wydajność: 24 g (ok. 91% wyd. teor.).

Chlorobenzantron jest złotożółtym proszkiem drobnokrystalicznym o *tt.* 131°. W stęż. kwasie siarkowym rozpuszcza się dając krwistoczerwone zabarwienie. Produkt ten ma szerokie zastosowanie do otrzymywania cennych barwników kadziowych.

Uwagi

1. Rozpuszczenie benzantronu w kwasie siarkowym i następne wytrącenie go wodą ma na celu otrzymanie dokładnego rozdrobnienia nieodzownego do otrzymania dobrych wyników chlorowania. Należy zwrócić baczną uwagę na szczelność aparatury i nie zaczynać reakcji przed jej dokładnym sprawdzeniem.

Metody otrzymywania

Chlorobenzantron otrzymuje się przez chlorowanie benzantronu [pat. niem. *193959*, *Chem. Zentr.* **1908**, I. 1112; pat. niem. 200335, Friedl. IX, 817]:

19. 3-BROMOPIRYDYNA

Opracował A. Sacha i Z. Eckstein

$$C_5H_5N + HBr \longrightarrow C_5H_5N \cdot HBr$$

$$2\,C_5H_5N \cdot HBr + Br_2 \longrightarrow (C_5H_5N \cdot HBr)_2Br_2$$

$$(C_5H_5N \cdot HBr)_2Br_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}} 3\text{-}BrC_5H_4N \cdot HBr + C_5H_5N \cdot HBr + HBr$$

Reakcja uboczna

$$(C_5H_5N \cdot HBr)_2Br_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}} 3,5\text{-}Br_2C_5H_3N \cdot HBr + 3\,C_5H_5N \cdot HBr + 3\,HBr$$

Odczynniki		Aparatura	
Pirydyna	158,2 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Kwas bromowodorowy 48-proc.	226 ml	Mieszadło mechaniczne	
Brom (25,5 ml)	80 g	Wkraplacz	
Wodorotlenek sodowy	170 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas octowy lod.	320 g	Chłodnica pozioma	
Sól kuchenna	ok. 150 g	Kolumna dest.	długi 25 cm
		Zestaw do destylacji z parą wodną	
		Rurka z chlorkiem wapniowym	
		Zlewka	1 l
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

A. Produkt addycji bromu do bromowodorku pirydyny

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszcza się 79,1 g pirydyny. Chłodząc z zewnątrz wodą wkrapla się powoli 113 ml 48-proc. kwasu bromowodorowego. Następnie zamienia się chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i po założeniu kapilary usuwa się wodę przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem *(1)*. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni olejowej lub glicerynowej, podnosząc w końcu jej temperaturę do 160°.

W kolbie powinien zostać zupełnie suchy bromowodorek pirydyny *(2)*, który bez wyjmowania z kolby należy rozpuścić na ciepło w 240 g lod. kwasu octowego. W środkowy otwór kolby wstawia się mieszadło mechaniczne i do powstałego roztworu wkrapla się, powoli mieszając, w temp. 60—65°, roztwór 80 g (25,5 ml) bromu w 80 ml lod. kwasu octowego. Zawartość kolby przelewa się do zlewki poj. 1 l i pozostawia pod przykryciem do krystalizacji *(3)*. W miarę ostygania roztworu wypadają czerwonobrązowe iglaste kryształy produktu przyłączenia bromu *(4)*. Po ochłodzeniu do temp. 10° odsącza się wydzielone kryształy na lejku sitowym i po dokładnym odciśnięciu suszy na powietrzu. Uzyskuje się około 190 g produktu o *tt.* 101—104°.

B. 3-Bromopirydyna

W opisany powyżej sposób przygotowuje się nową porcję bromowodorku pirydyny używając tej samej ilości odczynników. Do suchego bromowodorku pirydyny dodaje się wysuszony produkt przyłączenia bromu. Kolbę z mieszaniną obu produktów umieszcza się na łaźni olejowej, zakłada chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapniowym. Rurkę tę można połączyć z odpowiednim pochłaniaczem do absorpcji, bromowodoru. W jeden otwór kolby wstawia się termometr, a drugi zatyka korkiem (5). Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni do temp. 235° (wewnątrz kolby) i w tej temperaturze utrzymuje się w ciągu 8 godz. Reakcja zachodzi już w temp. 200°, wywiązuje się bromowodór, a w chłodnicy osadzają się żółte kryształy (*6*). Ustanie wydzielania się bromowodoru wskazuje na koniec reakcji; wówczas ogrzewanie przerywa się i ochładza zawartość kolby reakcyjnej. Mieszanina na zimno krzepnie, poddaje się ją destylacji z parą wodną w celu usunięcia 3,5-dwubromopirydyny, która w tych warunkach jest lotna z parą wodną. Należy zebrać ok. 1,5 l destylatu, z którego pod odsączeniu otrzymujemy ok. 10,5 g krystalicznej 3,5-dwubromopirydyny.

Do pozostałości po destylacji z parą wodną wkrapla się wodny roztwór 120 g wodorotlenku sodowego w 150 ml wody do odczynu silnie zasadowego. Zawartość kolby poddaje się destylacji, a po odpowiednim zmniejszeniu objętości destyluje się dalej w strumieniu pary wodnej (7). Destylację przerywa się po zebraniu 500—600 ml destylatu (*8*), a otrzymaną ciecz wysala się chlorkiem sodowym w celu oddzielenia się warstw. Górną (oleistą) warstwę oddziela się i suszy wodorotlenkiem sodowym w ilości ok. 50 g. Osuszony olej poddaje się destylacji frakcyjnej zbierając następujące frakcje: I. do temp. 117°, II. do temp. 117—160°, III. do temp. 160—175°. Drugą frakcję należy ponownie rozdestylować (*9*). Otrzymuje się zwykle ok. 26 g (8,2% wyd. teor. w stosunku do pirydyny) frakcji o *tw.* 160—175°, która jest dość czystą 3-bromopirydyną nadającą się do dalszych reakcji bez dodatkowego oczyszczania.

Uwagi

1. Stosując szklaną pompę wodną można odparować wodę z mieszaniny reakcyjnej bez użycia chłodnicy.

2. Pozostaje zwykle ok. 160 g osadu; jest on biały, krystaliczny, silnie higroskopijny, rozpływa się na powietrzu.

3. Ze względu na pary bromu i kwasu octowego należy pracować pod dobrym wyciągiem.

4. Związkowi temu przypisuje się wzór $C_5H_5N \cdot HBr \cdot Br$; powinien on zawierać 33,3% bromu. W rzeczywistości otrzymane kryształy wyka-

zują zawartość bromu ok. 39,5%, podany wzór nie odpowiada ściśle rzeczywistości.

5. Najlepiej stosować aparaturę szlifową. Korki gumowe są silnie atakowane i po jednorazowym użyciu twardnieją. Można stosować korki zwykłe napojone szkłem wodnym.

6. Jest to 3,5-dwubromopirydyna powstająca wskutek reakcji ubocznej.

7. Użycie w drugim etapie większej kolby np. poj. 2 l, znacznie ułatwia wykonanie destylacji; nie zachodzi wtedy obawa „przerzucenia" w czasie destylacji z parą wodną.

8. W odbieralniku zbiera się najpierw bezbarwna oleista ciecz, która w miarę destylacji mętnieje i rozwarstwia się, po zmieszaniu obie warstwy stają się jednorodne. Ciecz destylowana jest ciemna, w miarę destylacji staje się galaretowatą masą, pod koniec destylacji w kolbie destylacyjnej zostają porowate czarne grudki podobne do koksu.

9. Frakcja I (do temp. 117°) jest prawie czystą pirydyną i może być użyta ponownie do reakcji. Frakcja II (117—160°) zawiera ok. 10% 3-bromopirydyny. Temperatura wrzenia czystej 3-bromopirydyny wynosi 173—174°.

Metody otrzymywania

3-Bromopirydynę otrzymuje się przez działanie bromu na chlorowodorek pirydyny i ogrzewanie w zatopionych rurkach do wysokiej temperatury [A. W. Hofman, Ber. **12**, 988 (1879); G. Ciamician, P. Silber, Ber. **18**, 722 (1885)]. Metoda opisana jest oparta na pracy S. M. E. Englera i S. M. McElvaina [J. Am. Chem. Soc. **51**, 863 (1929)]. Istnieją też metody otrzymywania 3-bromopirydyny przez bromowanie w fazie gazowej [H. J. den Hertog, J. P. Wibaut. Rec. trav. chim. **51**, 382, 940 (1932), J. P. Wibaut, P. Bickel, Rec. trav. chim. **58**, 994 (1939)] oraz przez dwuazowanie β-aminopirydyny i rozkład związku dwuazoniowego metodą Sandmeyera [C. Räth, Ann. **486**, 95 (1931)].

20. CHLOROFOSFORAN DWUETYLOWY

Opracował J. Michalski

$$(C_2H_5O)_2POH + SO_2Cl_2 \longrightarrow (C_2H_5O)_2POCl + SO_2 + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Fosforyn dwuetylowy (patrz **118**)	46 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Benzen bezw.	100 ml	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek sulfurylu	54 g	Wkraplacz	
		Rurka z $CaCl_2$	

Zestaw do pochłaniania chlorowodoru
Kolba Claisena 250 ml
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Do kolby z trzema szyjami poj. 250 ml, zoapatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz, termometr (w jednym z bocznych otworów kolby należy umieścić nasadkę z boczną rurką wylotową, zamkniętą rurką z chlorkiem wapniowym), wlewa się 46 g (0,4 mola) fosforynu dwuetylu rozcieńczonego 100 ml bezw. benzenu. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się chlorek sulfurylu. Temperaturę silnie egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 25—35°. Z chwilą zakończenia chlorowania zawartość kolby przenosi się szybko do kolby Claisena poj. 250 ml. Rozpuszczalnik i gazowe produkty reakcji usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem pompy wodnej. Temperatura łaźni wodnej użytej do ogrzewania kolby nie powinna w pierwszym okresie odparowywania przekraczać 40°. Pozostałość będąca surowym chlorofosforanem dwuetylu destyluje się zbierając frakcję wrzącą w temp. $89—90^0{}_{15}$ (*1*).

Wydajność 52 g (88% wyd. teor.).

Uwagi

1. Stosując analogiczny sposób postępowania można otrzymać inne chlorofosforany dwualkilowe:

chlorofosforan	dwupropylowy	*tw.*	$122—4^0{}_{12}$	wyd.	80%
„	dwuizopropylowy	„	$92^0{}_{12}$	„	82%
„	dwubutylowy	„	$131^0{}_{12}$	„	81%
„	dwuizobutylowy	„	$80^0{}_2$	„	76%

Metody otrzymywania

Opisany sposób postępowania wzorowany jest na metodzie syntezy chlorofosforanów dwualkilowych opracowanej przez Athertona, Howarda i Todda [*J. Chem. Soc.* **1948**, 1106]. Chlorofosforany dwualkilowe można otrzymać również przez chlorowanie chlorem fosforynów dwualkilowych. [McCombie, Saunders i Stacey, J. Chem. Soc. **1945**, 380] lub najwygodniej wychodząc z alkoholu bez wyodrębniania fosforynu, uproszczoną metodą chlorowania za pomocą $SOCl_2$ opracowaną przez Fiszera i Michalskiego [Roczniki Chemii, **26**, 683 (1952)].

VI. NITROWANIE

Opracował J. Ciechanowski

Nitrowaniem nazywa się reakcję podstawienia grupy nitrowej $-N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \searrow O\end{matrix}$ na miejsce atomu wodoru. Można jednak niekiedy wymienić na grupę nitrową również chlorowiec, grupy SO_3H, COOH i inne. Jeszcze rzadziej wprowadza się grupę nitrową przez przyłączenie odpowiedniego odczynnika do wiązań wielokrotnych.

Do najczęściej używanych środków nitrujących należą:

1. kwas azotowy o różnym stężeniu,
2. mieszanina stęż. kwasu azotowego ze stęż. kwasem siarkowym w różnych stosunkach, tzw. „mieszanina nitrująca",
3. azotany metali alkalicznych w obecności kwasu siarkowego,
4. azotany metali w obecności bezwodnika octowego i kwasu octowego,
5. mieszanina kwasu azotowego lub kwasu azotowego i siarkowego z bezwodnikiem octowym lub lod. kwasem octowym,
6. azotany organiczne,
7. kwas azotawy i czterotlenek azotu.

Zdolność związków organicznych do nitrowania, tj. do wymiany atomu wodoru na grupę NO_2 jest niejednakowa. Związki nasycone na ogól trudno się nitrują. Stosunkowo najłatwiej ulega wymianie atom wodoru przy węglu trzeciorzędowym. Znane są jednak również przypadki nitrowania grup metylenowych. Związki nienasycone łatwo przyłączają do wiązań wielokrotnych mocne kwasy, między innymi kwas azotowy, dając pochodne nitrowe. Reakcja nitrowania związków aromatycznych zachodzi na ogół łatwo i stanowi jedną z najważniejszych reakcji chemii organicznej.

Związki heterocykliczne ulegają na ogół również nitrowaniu, jednak z większą trudnością niż związki aromatyczne.

Wpływ temperatury na nitrowanie. Jednym z ważnych czynników nitrowania związków aromatycznych jest temperatura. W poszczególnych przypadkach ustalono temperatury, których nie należy przekraczać, gdyż powyżej tych temperatur rozpoczyna się energiczne działanie utleniające kwasu azotowego ze szkodą dla wydajności związku nitrowego. Zmiana temperatury reakcji wpływa również w pewnym stopniu na miejsce podstawienia grupy nitrowej, np. opdczas nitrowania nitrobenzenu w wyższych temperaturach wzrasta ilość o-dwunitrobenzenu w produktach

reakcji. Poza tym wyższa temperatura sprzyja powstawaniu związków wielonitrowych.

Nitrowanie jest reakcją egzotermiczną. Podczas wprowadzania 1 grupy nitrowej wydziela się ok. 36,5 kcal/mol. Ciepło wydziela się również na skutek rozcieńczania się kwasu siarkowego (wchodzącego zazwyczaj w skład mieszaniny nitrującej) wodą powstającą w reakcji nitrowania. Podczas nitrowania należy więc chłodzić mieszaninę reakcyjną i powoli, niewielkimi porcjami dodawać substancję nitrowaną do czynnika nitrującego.

Wpływ mieszania na nitrowanie. W przypadku gdy substancja nitrowana nie rozpuszcza się w odczynniku nitrującym całą mieszaninę należy bardzo dokładnie mieszać lub wstrząsać, gdyż proces nitrowania praktycznie zachodzi jedynie na granicy faz.

Miejsce podstawienia grupy nitrowej w pierścieniu benzenowym

Wstępowanie grupy nitrowej w określone pozycje przebiega na ogół zgodnie z regułą substytucji. W pewnym stopniu jednak podczas nitrowania pochodnych aromatycznych grupa nitrowa wchodzi w położenie najbardziej zbliżone do obecnego już podstawnika, nawet gdy główne działanie kierujące podstawnika skierowuje ją w pozycję meta lub para. Na przykład podczas nitrowania nitrobenzenu oprócz m-dwunitrobenzenu powstaje ok. 10% o-pochodnej.

Spośród pochodnych benzenu łatwo nitrują się związki posiadające grupę wodorotlenową, aminową, alkil lub chlorowce; grupa nitrowa wchodzi wtedy w pozycje orto i para. Trudno nitrują się związki nitrowe, kwasy sulfonowe i kwasy karboksylowe; grupa nitrowa wchodzi tu w pozycję meta.

Wzajemny stosunek powstających o- i p-nitropochodnych można regulować przez dobór odpowiedniego środka nitrującego. Na przykład nitrowanie fenolu kwasem azotowym daje prawie jednakowe ilości o- i p-nitrofenolów, a nitrowanie toluenu — ok. 60% o-nitrotoluenu. Natomiast nitrowanie azotanem acetylu zwiększa ilość o-nitrofenolu i daje ok. 90% o-nitrotoluenu. Po zestryfikowaniu fenolu za pomocą chlorku kwasu benzenosulfonowego nitrowanie otrzymanego estru następuje wyłączenie w pozycji para; przez hydrolizę p-nitroestru można otrzymać p-nitrofenol bez domieszki izomeru orto. Nitrowanie kwasu cynamonowego normalnie daje głównie kwas p-nitrocynamonowy, natomiast z estrów kwasu cynamonowego powstaje ok. 70% estrów kwasu o-nitrocynamonowego.

Nitrowanie substancji wrażliwych. Podczas nitrowania substancji wrażliwych, jak np. aldehydów lub amin, należy zachować specjalne środki ostrożności. Aldehydy należy nitrować w niskich temperaturach. Wolne

aminy nitruje się kwasem azotowym nie zawierającym tlenków azotu (w celu uniknięcia utleniania i dwuazowania) i w obecności dużego nadmiaru kwasu siarkowego. Jeszcze lepiej jest zabezpieczyć grupę aminową przez zacylowanie. Można to również osiągnąć przez zamianę grup aminowych na grupy nitroaminowe ($NHNO_2$) za pomocą N_2O_5 lub stęż. kwasu azotowego ($d = 1{,}52$). Po nitrowaniu grupy aminowe należy zregenerować np. przez działanie fenolem i kwasem siarkowym lub przez ogrzewanie z amoniakiem pod ciśnieniem. Metoda ta daje dobre wyniki w szeregu antrachinonu.

NITROWANIE ZA POMOCĄ KWASU AZOTOWEGO

Reakcja nitrowania jest praktycznie nieodwracalna. Stosuje się do niej kwas azotowy o różnych stężeniach, zazwyczaj w dużym nadmiarze, o ok. 50% więcej niż tego wymagają stosunki stechiometryczne.

Najbardziej stężony kwas azotowy $d = 1{,}52$ w temp. 15° zawiera ok. 99,67% HNO_3. Czerwony dymiący kwas azotowy zawiera rozpuszczone tlenki azotu (do 12% i więcej) i na podstawie jego ciężaru właściwego nie można wnioskować o zawartości HNO_3. Stężenie kwasu azotowego odgrywa zasadniczą rolę w reakcji nitrowania. Im mniej wody zawiera kwas, tym lepiej nitruje i tym mniej utlenia. Z tego względu do nitrowania związków aromatycznych używa się kwasu stężonego, natomiast do nitrowania węglowodorów parafinowych stosuje się kwas rozcieńczony, gdyż wyzyskuje się utleniające działanie kwasu rozcieńczonego połączone z jednoczesnym wydzielaniem się tlenków azotu, które stanowią właściwy czynnik nitrujący. Działanie kwasu azotowego zależne jest od temperatury; obniżenie temperatury reakcji w większym stopniu hamuje działanie utleniające kwasu niż jego działanie nitrujące [B. Helferich, R. Streeck, E. Günther, J. prakt. Chem. [2] **151**, 251 (1938); Gr. C. Kyker, R. W. Bost, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2469 (1939)].

Reakcje nitrowania związków alifatycznych wykonuje się przeważnie w rurach zatopionych w temp. 100—140°, używając kwasu rozcieńczonego [M. Konowałow, Ber. **28**, 1855 (1895); A. J. Titow, Ż. obszcz. Chim. **7**, 1695 (1937)]. Niekiedy jednak można prowadzić reakcję w naczyniu otwartym. W wyniku nitrowania parafin powstają związki nitrowe pierwszo- i drugorzędowe oraz szereg produktów utlenienia [S. Namietkin, Z. chim. obszcz. **42**, 581 (1910)]. Węglowodory o łańcuchu normalnym oraz węglowodory czwartorzędowe nitrują się bardzo trudno [Markownikow, Ber. **33**, 1906, (1900)].

Rozcieńczony kwas azotowy nitruje alkilobenzeny (w rurze zatopionej) w łańcuchu bocznym. Z toluenu powstaje z 50-proc. wydajnością fenylonitrometan [Konowałow; Ber. **28**, 1860 (1895)], z etylobenzenu — α-nitro-

etylobenzen, z izopropylobenzenu — α-nitroizopropylobenzen [Konowałow, Ber. **28**, 1856 (1895)]. Wymianie na grupy nitrowe najłatwiej ulegają atomy wodoru przy węglach trzeciorzędowych i nieco trudniej przy węglach drugorzędowych.

Za pomocą rozc. kwasu azotowego można również nitrować fenole i ich etery [N. N. Worożcow jun., Chim. Prom. **6**, 21 (1947)], fluoren, piren, alizarynę i inne substancje. Na przykład rozpuszczalny w wodzie fenylonitrometan łatwo nitruje się na m-nitrofenylonitrometan [T. Urbański, J. Giedrojć, Roczniki Chem. **18**, 125 (1938)]. W ten sposób nitrują się łatwo również węglowodory hydroaromatyczne [Konowałow, Compt. rend. **121**, 652 (1895)].

Stęż. kwas azotowy atakuje węglowodory parafinowe dając niewiele wielonitropochodnych oraz szereg produktów utlenienia.

Związki aromatyczne dają się wprawdzie nitrować za pomocą stęż. kwasu azotowego, jednak woda powstająca w reakcji rozcieńcza kwas, co sprzyja ubocznym reakcjom utlenienia. Ksyleny, p-cymen (w temp. —15°), pseudokumen i tetralinę można jednak nitrować w ten sposób. W tym ostatnim przypadku nie powstają smoliste produkty uboczne występujące podczas nitrowania mieszaniną nitrującą. Podczas nitrowania naftalenu kwasem azotowym grupa nitrowa wchodzi w pozycję α, powstają jednak również niewielkie ilości izomeru — β [W. Leuchhold, Chem. Zentr. **1929**, II, 2886; Ż. chim. prom. **6**, 805 (1929)].

Pierwszorzędowe aminy aromatyczne można nitrować kwasem azotowym jedynie po zabezpieczeniu grupy aminowej, np. przez acetylowanie, benzoilowanie, benzylidenowanie itp.

Aldehydy aromatyczne ze stęż. kwasem azotowym na zimno tworzą połączenia cząsteczkowe, azotany aldehydów, które łatwo przechodzą w pochodne nitrowe aldehydów [G. Reddelien, J. prakt. Chem. **91**, 213 (1915)].

Nitrowanie kwasem azotowym kwasów aromatycznych zawierających łańcuchy boczne przebiega z dobrą wydajnością. Kwas fenylooctowy daje głównie kwas p-nitrofenylooctowy, zaś kwas cynamonowy — kwas o-nitrocynamonowy (*z 60-proc. wydajnością*).

Nitrowanie związków aromatycznych kwasem azotowym w obecności rtęci lub jej soli, czyli tzw. nitrowanie utleniające przebiega inaczej. Obok nitrowania zachodzi tu hydroksylowanie związku: powstają fenole i polinitrofenole oraz ich pochodne. Z benzenu powstaje np. 2,4-dwunitrofenol i kwas pikrynowy [Wolffenstein, Böters, pat. niem. 194884; L. Vignon, Bull. soc. chim. [4] **27**, 547 (1920)], z toluenu — 2,4,6-trójnitro-m-krezol i kwas nitrohydroksybenzoesowy, z kwasu benzoesowego — kwas 2,4,6-trójnitro-3-hydroksybenzoesowy [Wolffenstein, Paar, Ber. **46**, 589 (1913)], z naftalenu — nitronaftole obok α-nitronaftalenu.

NITROWANIE MIESZANINĄ KWASU AZOTOWEGO I SIARKOWEGO

Nitrowanie za pomocą stężonego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego

W celu uniknięcia rozcieńczania kwasu azotowego w czasie nitrowania stosuje się kwas azotowy w mieszaninie z substancjami wiążącymi wodę. Do tego celu używa się najczęściej stęż. kwasu siarkowego, który ze stęż. kwasem azotowym tworzy „mieszaninę nitrującą". Obecność kwasu siarkowego w mieszaninie nitrującej zapobiega powstawaniu reakcji ubocznych i zwiększa znacznie zdolność rozpuszczania wielu substancji organicznych. Czynnikiem nitrującym jest jon nitroniowy $\overset{+}{N}O_2$ [Westheimer i Kharasch, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1871 (1946)], powstający wg równania

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+}{H_3}O + \overset{+}{N}O_2 + 2\,\overset{-}{H}SO_4$$

Największe wydajności otrzymuje się stosując ok. 90-proc. kwas siarkowy.

Obecność niewielkich ilości kwasu azotawego zwykle nie wpływa na wydajność reakcji. Kwas azotawy jest również czynnikiem nitrującym i niekiedy wywołuje reakcje, które nie zachodzą z czystym kwasem azotowym. Czasem jednak obecność kwasu azotawego jest szkodliwa, np. podczas nitrowania pierwszorzędowych amin aromatycznych (ze względu na możliwość powstawania związków dwuazowych). Kwas azotawy usuwa się przez dodanie mocznika [Noelting i Stoecklin, Ber. **24**, 566 (1891)].

Mieszaninę nitrującą przyrządza się przez zmieszanie stęż. kwasu azotowego ($d = 1{,}4$—$1{,}5$) ze stęż. ($d = 1{,}84$) lub z dymiącym kwasem siarkowym. Kwasu azotowego używa się w ilości zbliżonej do obliczonej teoretycznie ($\pm$ 5%). Do otrzymywania związków wielonitrowych stosuje się nadmiar kwasu azotowego (10—20%). Stężenie kwasu siarkowego dobiera się w zależności od reaktywności substancji nitrowanej i od liczby grup nitrowych, które mają być wprowadzone. Im więcej grup nitrowych trzeba wprowadzić, tym bardziej stężony musi być kwas siarkowy. Stosuje się więc kwas 92—93-proc., monohydrat lub kwas dymiący (oleum) o różnej zawartości SO_3 (10—20%, a nawet i więcej). Ilość użytego kwasu siarkowego uzależnia się od ilości wody wydzielającej się podczas reakcji (metoda Kattenbacha) [Chem .Zentr. **1928**, I, 1474]. Ze względów ekonomicznych ilość ta odgrywa dużą rolę w procesach nitrowania prowadzonych na skalę przemysłową. Podczas wprowadzania jednej grupy nitrowej po ukończeniu reakcji na jedną cząsteczkę H_2SO_4 nie powinno przypadać więcej niż dwie cząsteczki wody powstałej podczas reakcji nitrowania lub też wprowadzonej z kwasem azotowym, albo z substancją organiczną.

Mieszaniny nitrującej używa się zwykle do nitrowania związków aromatycznych. W celu otrzymania jednonitropochodnych używa się mieszaniny nitrującej o określonym stosunku kwasów azotowego, siarkowego i wody. (Worożcow, „Osnowy sintieza promież. prod. i krasił", Goschimizdat, 1950, 162).

Nitrowanie naftalenu mieszaniną nitrującą prowadzi do otrzymania mieszaniny 1,8 i 1,5-dwunitronaftalenów w stosunku ok. 2 : 1 [H. H. Hodgson, J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc. **1945**, 202]. W temperaturach niższych powstaje izomer 1,8, w temperaturach wyższych — 1,5. Jednonitronaftalen (α) otrzymuje się przez nitrowanie naftalenu kwasem azotowym ($d = 1{,}4$).

Nitrowanie azotanami alkalicznymi w obecności stęż. kwasu siarkowego

Metodę tę stosuje się wtedy, gdy mieszanina nitrująca działa zbyt słabo. Mieszanina azotanu alkalicznego [KNO_3, $NaNO_3$ i niekiedy $Ba(NO_3)_2$] oraz kwasu siarkowego zawiera obydwa składniki zwykłej mieszaniny nitrującej, HNO_3 i H_2SO_4, różni się jednak od niej tym, że nie zawiera wody wprowadzonej z kwasem azotowym, a zawiera natomiast kwaśny siarczan alkaliczny, który w pewnym stopniu może wpływać na miejsce wstępowania grupy NO_2. W ten sposób nitruje się np. benzydynę, oksindol i anilinę (na 2,3,4,6-czteronitroanilinę).

NITROWANIE INNYMI ŚRODKAMI NITRUJĄCYMI

Nitrowanie azotanami metali w obecności bezwodnika octowego i kwasu octowego

Można tu stosować azotany niektórych metali, głównie miedzi, żelaza, manganu, kobaltu i litu oraz bezwodnik octowy [G. Bacharach, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1522 (1927); Ber. **64**, 2136 (1931)]. Zaletą tej metody jest możność przeprowadzenia reakcji w temperaturach niskich, nietworzenie się smół i żywic oraz kierowanie grupy nitrowej tylko w jedną pozycję. Na przykład z aniliny pod działaniem azotanu miedziowego i bezwodnika octowego powstaje wyłącznie o-nitroacetanilid, przy użyciu azotanu litu — p-nitroacetanilid. Dodatek lod. kwasu octowego wpływa na bardziej umiarkowany przebieg reakcji. Często bezwodnik octowy można nawet zastąpić całkowicie kwasem octowym. Na przykład z fenolu pod wpływem bezw. kwasu octowego i azotanu miedziowego powstaje jedynie o-nitrofenol.

Nitrowanie za pomocą kwasu azotowego lub kwasów azotowego i siarkowego oraz bezwodnika octowego lub kwasu octowego

Metodę tę można stosować zarówno do związków alifatycznych, jak i aromatycznych [Konowałow i Gurewicz, Ż. chim. obszcz. **37**, 537 (1905)]. W ten sposób można więc nitrować, np. ester bursztynowy i kwas stearynowy.

Nitrowanie węglowodorów aromatycznych w obecności kwasu octowego kieruje grupę nitrową przede wszystkim do łańcucha bocznego. Gdy reakcję prowadzić energicznie, wówczas równocześnie mogą zachodzić procesy utleniania.

Powyższą metodą można nitrować np. aldehyd 4-hydroksybenzoesowy do aldehydu 3-nitro-4-hydroksybenzoesowego, antracen — do nitroantracenu, karbazol — do dwunitrokarbazolu.

Mieszanina kwasu azotowego, bezwodnika octowego i kwasu octowego nitruje aminy aromatyczne do nitroamin [K. J. P. Orton, J. Chem. Soc. **81**, 806 (1902)]. Kwas azotowy nie powinien zawierać kwasu azotawego.

Nitrowanie azotanami organicznymi

Zastosowanie azotanów organicznych do nitrowania pozwala na wykonanie reakcji w środowisku zupełnie bezwodnym, co odgrywa niekiedy ważną rolę. Przede wszystkim do tego celu używa się azotanów alkilowych: metylu, etylu, butylu i amylu w środowisku obojętnym a nawet alkalicznym. Posiadają one cenną zdolność rozpuszczania wielu substancji organicznych. Reakcję wykonywa się w obecności alkoholanu sodowego lub potasowego. Niskie temperatury wrzenia azotanów alkilowych pozwalają na łatwe usunięcie nadmiaru odczynnika po ukończeniu reakcji. W powyższy sposób można nitrować np. pirol [Angeli i Alessandri, Chem. Zentr. **1911**, I, 1420], amidy oraz czynne grupy metylenowe (ester acetylooctowy, ester malonowy).

Energicznymi środkami nitrującymi są także azotany acetylu CH_3COONO_2 i benzoilu $C_6H_5COONO_2$.

Benzen, toluen, naftalen, fenol i jego etery, anilidy, chinolina i tiofen ulegają nitrowaniu pod wpływem azotanu acetylu dając pochodne jednonitrowe z wydajnością prawie teoretyczną. Zaletą tej metody jest kierowanie grupy nitrowej w pochodnych benzenu prawie wyłącznie w położenie orto. Azotan acetylu jest nadzwyczaj wrażliwy na działanie wilgoci. Ponadto należy unikać jego ogrzewania, gdyż może to wywołać wybuch [Pictet i Khotinsky, Ber. **40**, 1163 (1907)].

Azotan benzoilu działa tak samo jak azotan acetylu i ma podobne własności. Nitruje on etery fenolów na o-nitropochodne z wydajnością teoretyczną [Francis, Ber. **39**, 3801 (1906)].

Nitrowanie kwasem azotawym i czterotlenkiem azotu

Roztwory wodne kwasu azotawego nitrują wiele związków organicznych. Działanie to należy przypisać obecności czterotlenku azotu, który jest energicznym środkiem nitrującym [Stoermer, Ber. **31**, 2524 (1898)].

Nitrowanie takie polega na działaniu roztworem wodnym $NaNO_2$ w obecności kwasu mineralnego (HCl, H_2SO_4). W ten sposób np. można

nitrować kwas salicylowy na kwas 5-nitrosalicylowy [A. Deninger, J. prakt. Chem. [2] **42**, 550 (1890)], kwas p-hydroksybenzoesowy — na kwas 3-nitro-4-hydroksybenzoesowy.

Gazowym czterotlenkiem azotu można nitrować bezpośrednio węglowodory parafinowe [T. Urbański, M. Słoń, Roczniki Chem. **16**, 466 (1936)]. W tym celu miesza się suchy N_2O_4 z parą węglowodoru i przepuszcza przez ogrzaną rurę szklaną napełnioną pierścieniami szklanymi. W ten sposób można nitrować, np. metan (z niewielką wydajnością), etan, propan (z 70-proc. wydajnością nitro- i dwunitropropanu) i następne węglowodory nasycone. W wyniku reakcji powstają nie tylko pochodne nitrowe użytego węglowodoru, lecz i węglowodorów o mniejszej zawartości węgla, tworzące się wskutek rozerwania łańcucha węglowego. Nitrowanie izobutanu daje ok. 3% nitrometanu, 20% 2-nitropropanu, 65% 1-nitro-2-metylopropanu i 7% 2-nitro-2-metylopropanu.

Bezwodny N_2O_4 trudno reaguje z benzenem, natomiast już w niskich temperaturach w obecności nadmiaru stęż. kwasu siarkowego łatwo nitruje węglowodory aromatyczne [M. Battegay, A. Rasumejew, pat. ang. 262097; Chem. Zentr. **1927**, II, 2352].

W ten sposób można nitrować, np. benzen (w temp. 20—24°), toluen, chlorobenzen.

Niektóre węglowodory aromatyczne reagują z N_2O_4 i w nieobecności kwasu siarkowego. Na przykład naftalen daje się nitrować za pomocą N_2O_4 na α-nitronaftalen z 95-proc. wydajnością.

Pirydyna i chinolina również ulegają nitrowaniu pod wpływem N_2O_4.

Dodatek $AlCl_3$, $FeCl_3$ [A. Schaarschmidt, Ber. **57**, 2065 (1924)] lub PCl_5 wpływa na energiczniejszy przebieg reakcji.

Poza wymienionymi środkami nitrującymi używa się sporadycznie jeszcze innych czynników nitrujących, a mianowicie: azotynów alkilowych w obecności tlenu, trójtlenku azotu N_2O_3 (otrzymywanego przez działanie trójtlenku arsenu lub skrobi na kwas azotowy), pięciotlenku azotu (otrzymywanego z HNO_3 i P_2O_5), kwasu nitrosulfonowego (otrzymywanego przez działanie dwutlenku siarki na dymiący HNO_3) i w końcu czteronitrometanu $C(NO_2)_4$ i sześcionitrometanu $C(NO_2)_3$—$C(NO_2)_3$.

21. NITROBENZEN

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen	39 g	Kolba kulista z szeroką szyją	500 ml
Kwas azotowy (d=1,4) (55 ml)	77 g	Zlewka grubościenna	1 l
Kwas siarkowy (d=1,84) (62 ml)	114 g	Chłodnica zwrotna	

Węglan sodowy
Chlorek wapniowy bezw.

Rurka szklana dług. 50 cm, o ⌀ ok. 8 mm
Rozdzielacz 100 ml
Kolba stożkowa 100 ml
Lejek (mały)
Kolba destylacyjna z nisko osadzoną rurką boczną 100 ml
Łaźnia wodna
Łaźnia powietrzna

Do kolby kulistej z szeroką szyją, poj. 500 ml wlewa się 77 g stęż. kwasu azotowego ($d = 1{,}4$), do którego dodaje się porcjami starannie mieszając, 114 g stęż. kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$) (1). Podczas dodawania kwasu siarkowego oziębia się mieszaninę kwasów przez zanurzanie kolby do łaźni z zimną wodą. Kolbę zatyka się korkiem, w którym tkwi termometr sięgający do dna kolby, wkraplacz poj. 100 ml oraz rurka szklana dług. 50 cm i średnicy ok. 8 mm, działająca jako chłodnica zwrotna. Do wkraplacza wlewa się 39 g (0,5 mola) czystego benzenu. Benzen wkrapla się stopniowo i bardzo wolno, porcjami po 2—3 ml. Po dodaniu każdej porcji benzenu miesza się starannie zawartość kolby przez silne wstrząsanie. Każdorazowe dodanie benzenu wywołuje przejściowo brunatne zabarwienie cieczy, natomiast nie powinny wydzielać się z kolby brunatnoczerwone gazy. Temperatura mieszaniny musi być utrzymywana poniżej 55° (2), co osiąga się przez chłodzenie kolby zimną wodą (pod kranem lub w garnku). Po dodaniu całej ilości benzenu kolbę umieszcza się na łaźni wodnej ogrzanej do temp. 60° (lecz nie wyższej) i utrzymuje ją w tej temperaturze w ciągu 45 min. zdejmując kolbę od czasu do czasu z łaźni i silnie wstrząsając, w celu zapobieżenia zbieraniu się benzenu w górnej warstwie cieczy, ponad warstwą kwasów. Następnie zawartość kolby wylewa się do grubościennej zlewki zawierającej 500 ml zimnej wody. Zawartość zlewki silnie się miesza w celu odmycia produktu od kwasów. Po odstaniu się mieszaniny kwaśną ciecz zlewa się możliwie dokładnie znad nitrobenzenu, a nitrobenzen przelewa do wkraplacza. Produkt oddziela się od cieczy wodnej, ponownie przelewa go do wkraplacza i przemywa kilkakrotnie wytrząsając z rozc. roztworem węglanu sodowego (3), aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla (nie zamykać szczelnie wkraplacza). Po ostatecznym przemyciu produkt oddziela się dokładnie i suszy bezw. chlorkiem wapniowym (4) wstrząsając od czasu do czasu kolbą, aż po upływie ok. 0,5 godz. ciecz stanie się zupełnie przezroczysta (5). Następnie sączy się przez maleńki sączek wprost do kolby destylacyjnej (poj. 100 ml, nisko osadzona rurka boczna), połączonej z pochyłą chłodnicą powietrzną (6) i zaopatrzonej w termometr (do 360°); destyluje się

nitrobenzen z łaźni powietrznej lub z siatki zbierając osobno frakcję wrzącą w temp. 207—211° (7).

Wydajność: ok. 50 g (ok. 81% wyd. teor.).

Nitrobenzen jest cieczką jasnożółtą o *tw.* 210,9°; ma on silny zapach gorzkich migdałów. Rozpuszcza się dobrze w alkoholu i eterze, w wodzie jest prawie nierozpuszczalny. Nitrobenzen jest trujący zarówno w postaci pary jak i przez działanie produktu na skórę. Gdyby nitrobenzen dostał się na powierzchnię skóry, należy to miejsce zmyć alkoholem, a następnie mydłem i ciepłą wodą.

Uwagi

1. Benzen nitruje się łatwo, jednak stosowanie samego kwasu azotowego do nitrowania prowadzi do powstania wielu ubocznych produktów reakcji.

2. Należy ściśle przestrzegać wskazówek dotyczących utrzymywania właściwej temperatury podczas nitrowania, aby zapobiec powstawaniu m-dwunitrobenzenu.

3. Zamiast węglanu sodowego można również użyć rozc. roztworu NaOH.

4. Niektóre przepisy zalecają, aby produkt nitrowania zobojętniony roztworem węglanu sodowego przemyć jeszcze wodą. Jest to niewskazane ze względu na możliwość powstawania wodnych emulsji nitrobenzenu trudnych do rozdzielenia. Dlatego lepiej nie przemywać zobojętnionego produktu wodą, lecz oddzielić go jak najdokładniej od roztworu węglanu sodowego, zadać chlorkiem wapniowym itd.

5. W celu przyśpieszenia procesu suszenia nitrobenzenu chlorkiem wapniowym można ogrzać kolbę na łaźni wodnej pod chłodnicą powietrzną.

6. Ze względu na trujące działanie pary nitrobenzenu należy zwrócić uwagę na szczelność aparatury destylacyjnej.

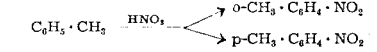
7. Nitrobenzenu jak i innych związków nitrowych nie należy nigdy destylować „do sucha". Mogą one zawierać wyższe produkty nitrowania, które w razie przegrzania mogą się zapalać lub wybuchać. Destylację należy bezwzględnie przerwać, gdy w kolbie pozostanie już niewiele cieczy lub gdy temperatura wrzenia osiągnie 214°.

Metody otrzymywania

Nitrobenzen otrzymuje się przez nitrowanie benzenu [Mitscherlich, Ann. phys. **31**, 625 (1834); Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie, 1915, II, 371].

22. o- i p-NITROTOLUEN

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Toluen czysty	(53 ml) 46 g	Kolba kulista z trzema szyjami	300—400 ml
Kwas azotowy (d=1,45)	(36 ml) 52 g	Kolba kulista	200 ml
Kwas siarkowy (d=1,84)	(43 ml) 80 g	Kolba kulista	50 ml
Sól kuchenna		Wkraplacz	150 ml
Lód		Rozdzielacz	250 ml
		Chłodnica powietrzna	
		Kolba destylacyjna	150 ml
		Zlewka	150 ml
		Deflegmator	
		Mieszadło mechaniczne	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 300—400 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne termometr (do 360°) sięgający do dna kolby i wkraplacz poj. 150 ml, wlewa się 46 g (0,5 mola) czystego toluenu. Przyrząd ustawia się pod wyciągiem.

Mieszaninę nitrującą przygotowuje się w innej kolbie kulistej poj. 200 ml. Do kolby tej wlewa się 52 g kwasu azotowego (d = 1,45) i dodaje do niego stopniowo porcjami — starannie mieszając — 80 g stęż. kwasu siarkowego (*1*). Podczas dodawania kwasu siarkowego oziębia się mieszaninę kwasów przez zanurzenie kolby w zimnej wodzie.

Mieszaninę nitrującą przelewa się do wkraplacza i dodaje ją kroplami do toluenu mieszając energicznie zawartość kolby za pomocą mieszadła mechanicznego. Szybkość wkraplania należy uregulować w ten sposób, aby temperatura mieszaniny osiągnęła 60°, lecz nie przekroczyła tej granicy. W razie potrzeby oziębia się kolbę zimną wodą (*2*). Po dodaniu całej ilości kwasów masę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 0,5 godz. na łaźni wodnej do temp. 60°. Następnie przelewa się zawartość kolby do rozdzielacza i spuszcza warstwę kwasową (dolną). Pozostały olej przemywa się kilkakrotnie w rozdzielaczu wodą dobrze wstrząsając jego zawartość. Po dokładnym oddzieleniu oleju od cieczy wodnej suszy się go kilku kawałkami granulowanego chlorku wapniowego (aż stanie się przezroczysty) i destyluje z kolby destylacyjnej poj. 150 ml ogrzewając na siatce, aż temperatura osiągnie 150° (*3*). Pozostałą w kolbie ciecz przelewa się do zlewki poj. 150 ml i oziębia w ciągu 8 godz. mieszaniną (2 : 1) lodu i soli (*4*). Po upływie tego czasu z mieszaniny wykrystalizowuje p-nitrotoluen;

odsącza się go szybko na lejku sitowym i destyluje z małej kolby kulistej z deflegmatorem i chłodnicą powietrzną zbierając produkt w granicach temp. 232—238° (5). Oleisty przesącz destyluje się w tym samym aparacie zbierając frakcję wrzącą w temp. 216—222° (5). Składa się ona głównie z o-nitrotoluenu. Poddając odbydwa produkty ponownej destylacji można otrzymać prawie czyste o- i p-nitrotolueny (6).

Wydajność mieszaniny nitrotoluenów ok. 62—65 g (ok. 90—95% wyd. teor.).

o-Nitrotoluen jest cieczą żółtą o *tw.* 222,3°; jest on dwupostaciowy: krystalizuje bądź w postaci przezroczystych igiełek o *tt.* —10,6, bądź w postaci nieprzezroczystych kępek igiełek o *tt.* —4,1. Rozpuszcza się w dowolnym stosunku w alkoholu i eterze.

p-Nitrotoluen stanowi bezbarwne igły o *tw.* 238° i *tt.* 57°; rozpuszcza się on dobrze w alkoholu i eterze.

Uwagi

1. Toluen nitruje się bardzo łatwo. Stosownie do reguły podstawiania powstaje głównie mieszanina o- i p-nitrotoluenu. Stosunek ilościowy izomerów o- : p- : m- wynosi 61—62% : 33% : 4%.

2. Podczas nitrowania toluenu należy ściśle zachować podane warunki, aby nie powstały pochodne wielonitrowe oraz uboczne produkty utlenienia grupy metylowej.

3. Zabieg ma na celu oddestylowanie toluenu, który mógłby nie przereagować, co się niekiedy zdarza, gdy temperatura nitrowania jest zbyt niska albo gdy kwas azotowy jest niedostatecznie stężony.

4. Zimą przy odpowiedniej temperaturze (ok. —15°) można mieszaninę nitrotoluenów wystawić po prostu na noc za okno.

5. Patrz uwaga 7 prep. **21.**

6. Dokładne rozdzielenie izomerów orto i para nie jest łatwe. Najlepsze wyniki osiąga się przez frakcyjną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (najpierw destyluje o-związek) i następną krystalizację. Czysty o-nitrotoluen (ze śladami m-związku) można również wydzielić z mieszaniny w ten sposób, że redukuje się ją w temperaturze pokojowej alkalicznym środkiem redukującym (np. siarczkiem sodowym). W tych warunkach jedynie p-nitrotoluen ulega redukcji na p-toluidynę. Tę ostatnią łatwo jest usunąć dzięki jej własnościom zasadowym.

Metody otrzymywania

o- i p-Nitrotoluen otrzymuje się przez nitrowanie toluenu [Beilstein, Kuhlberg, Ann. **155**, 4 (1870)].

23. o- i p-NITROETYLOBENZEN

Opracował J. Wolf

$$C_6H_5 \cdot C_2H_5 \xrightarrow{HNO_3} \begin{cases} o\text{-}C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ p\text{-}C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{cases}$$

Odczynniki		Aparatura
Etylobenzen (patrz 65)	106 g	Kolba kulista z trzema szyjami 2 l
Kwas azotowy (d=1,459) (55,00 ml)	80 g	Mieszadło
Kwas siarkowy (d= 1,84) (67,01 ml)	123 g	Wkraplacz
Kwaśny węglan sodowy		Zestaw do destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem z kolumną Widmera
		Rozdzielacz
		Zestaw do destylacji z parą wodną

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, zawierającej 106 g (1 mol) etylobenzenu, energicznie mieszając, wkrapla się mieszaninę 55 ml (1,1 mola) kwasu azotowego i 67 ml (1,2 mola) kwasu siarkowego, przy tym temperaturę mieszaniny przez zewnętrzne chłodzenie i odpowiednią regulację dopływu mieszaniny nitrującej utrzymuje się w granicach 25—30°. Po ukończeniu wkraplania mieszaniny nitrującej miesza się jeszcze przez 2 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie w rozdzielaczu oddziela się produkt nitrowania od mieszaniny nitrującej, przemywa dokładnie wodą, następnie roztworem kwaśnego węglanu sodowego i znowu wodą. Potem destyluje się mieszaninę o- i p-nitroetylobenzenu z parą wodną. Oddziela się olej od warstwy wodnej, suszy siarczanem sodowym i poddaje destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem stosując kolumnę Widmera.

Temperatury wrzenia poszczególnych frakcji wynoszą kolejno: 111—114°, 114—118° i 118—120° pod ciśnieniem 10 mm Hg.

Wydajność: ok. 50,2 g (33,2% wyd. teor.) o-nitroetylobenzenu, 18,4 g frakcji pośredniej i 65,1 g (43% wyd. teor.) p-nitroetylobenzenu.

Czystość otrzymanego produktu można określić za pomocą następującego wzoru:

$$\% \text{ orto} = 14080 \cdot (1{,}5459 - n_D^{15})$$

$$n_D^{15} = n_D^t - 0{,}00052 \cdot (15 - t)$$

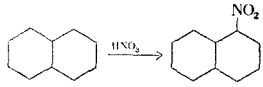
Współczynnik załamania światła izomeru orto $n_D^{15} = 1{,}5368$, a izomeru para $n_D^{15} = 1{,}5459$.

Metody otrzymywania

Podana metoda jest klasycznym przykładem nitrowania. Podane w literaturze metody nitrowania etylobenzenu różnią się tylko nieznacznie składem mieszaniny nitrującej [Ford-Moore, Rydon, J. Chem. Soc., 681 (1946)].

24. α-NITRONAFTALEN

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki			Aparatura	
Naftalen		50 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Kwas azotowy (d=1,4)	(29 ml)	40 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy (d=1,84)	(43 ml)	80 g	Zlewka grubościenna	1 l
			Łaźnia wodna	
			Zlewka	400 ml
			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 250 ml, zaopatrzoną w mieszadło mechaniczne i termometr (do 360°) sięgający do dna, umieszcza się na łaźni wodnej z bieżącą wodą. Do kolby wlewa się 40 g stęż. kwasu azotowego (d = 1,4), do którego stopniowo dodaje się mieszając i oziębiając kolbę 80 g (d = 1,84) kwasu siarkowego *(1)*. Następnie uruchamia się mieszadło (szybkie obroty) i dosypuje przez trzeci otwór kolby stopniowo, małymi porcjami, 50 g (ok. 0,4 mola) drobno sproszkowanego naftalenu (2) z taką szybkością, aby temperatura masy nie przekroczyła 40—50°. W razie potrzeby temperaturę obniża się zimną wodą. Po dodaniu całej ilości naftalenu temperaturę masy reakcyjnej podnosi się do 60° i utrzymuje ją na tym poziomie w ciągu 1 godz. Następnie wlewa się zawartość kolby do zlewki zawierającej 0,5 l zimnej wody i zlewa ciecz sponad zestalonego α-nitronaftalenu. Surowy produkt wygotowuje się kilkakrotnie każdorazowo w ciągu 15 min. w zlewce z 200 ml wody, aż do zaniku kwaśnego odczynu cieczy i wlewa stopiony nitronaftalen cienkim strumieniem, silnie mieszając mechanicznie, do zlewki zawierającej 500 ml zimnej wody, w której zastyga on w postaci czerwonożółtych ziaren. Produkt odsącza się na lejku sitowym i suszy na talerzu porowatym. Surowy nitronaftalen krystalizuje się z wrzącego rozc. alkoholu (3).

Wydajność: ok. 60 g (89% wyd. teor.).

α-Nitronaftalen krystalizuje w długich, delikatnych, żółtych igłach o *tt.* 61° i *tw.* 304°; jest on nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu i dobrze rozpuszczalny w eterze i siarczku węgla.

Uwagi

1. Naftalen nitruje się łatwo dając wyłącznie α-nitronaftalen.
2. Naftalen powinien być bardzo drobno sproszkowany, co można

osiągnąć dzieląc całą jego ilość na kilka mniejszych porcji i rozcierając je starannie w moździerzu porcelanowym.

3. O krystalizowaniu z alkoholu porównaj uwagę (*5*) prep. **25.**

Metody otrzymywania

α-Nitronaftalen otrzymuje się przez elektrolizę naftalenu i rozc. kwasu azotowego [Triller, pat. niem. 100417; Chem. Zentr. **1899**, I, 720] oraz przez nitrowanie naftalenu [Piria, Ann. **78**, 32 (1851); Beilstein, Kuhlberg, Ann. **169**, 82 (1873)].

25. m-DWUNITROBENZEN *(1)*

Opracował *J. Ciechanowski*

$$C_6H_5NO_2 + HNO_3 \longrightarrow m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen (patrz **21**)	20 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas azotowy, dymiący (d=1,5)	(20 ml) 30 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	(28 ml) 50 g	Zlewka grubościenna	1 l
Alkohol etylowy		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia wodna	
		Talerz porowaty	

Do kolby kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i umieszczonej pod wyciągiem, wlewa się 50 g stęż. kwasu siarkowego i dolewa ostrożnie — starannie mieszając — 30 g (d = 1,5) dymiącego kwasu azotowego (*2*). Do mieszaniny kwasów wrzuca się kilka kawałków porowatej porcelany i dodaje ostrożnie i stopniowo w sześciu równych porcjach 20 g (ok. 0,16 mola) czystego nitrobenzenu, za każdym razem starannie mieszając zawartość kolby. Mieszaninę ogrzewa się przez 0,5 godz. na łaźni wodnej, co pewien czas wstrząsając silnie kolbą (*3*). Następnie chłodzi się kolbę i wylewa ostrożnie jej zawartość — bardzo energicznie mieszając (*4*) — do zlewki z 500 ml zimnej wody. Dwunitrobenzen zestala się. Odsącza się go na lejku sitowym, przemywa zimną wodą, wyciska na talerzu porowatym i krystalizuje z alkoholu etylowego (*5*).

Wydajność: 20—25 g (74—92% wyd. teor.).

Bezbarwne tabliczki lub długie igły o *tt.* 89,8° i *tw.* 297°. Rozpuszcza się bardzo dobrze w gorącym alkoholu, dobrze w benzenie (39,5% w temp. 18°) i toluenie; jest prawie nierozpuszczalny w zimnej wodzie.

m-Dwunitrobenzen jest trujący — szkodliwa jest zarówno jego para, jak i pył; przenikając do organizmu poprzez skórę może wywołać zatrucie.

Uwagi

1. Głównym produktem nitrowania nitrobenzenu jest m-dwunitrobenzen (93,2%). Jednocześnie jednak powstaje nieco o-dwunitrobenzenu (6,4%) i jeszcze mniej p-dwunitrobenzenu (0,4%). Spośród tych trzech izomerów najlepiej rozpuszczalny w alkoholu jest m-dwunitrobenzen.

2. Do nitrowania należy użyć dymiącego kwasu azotowego o gęstości nie mniejszej niż 1,47.

3. Silne i częste mieszanie jest koniecznym warunkiem dobrego przebiegu procesu nitrowania. Zarówno kolba, jak i chłodnica zwrotna powinny być umocowane na statywie za pomocą uchwytów, gdyż wydzielające się tlenki azotu zwykle żżerają korek.

4. Energiczne mieszanie jest konieczne, aby otrzymać produkt w postaci oddzielnych kryształów a nie zbitej masy.

5. W celu przekrystalizowania produktu rozpuszcza się go w możliwie najmniejszej ilości wrzącego alkoholu etylowego. Gdy mieszanina ostygnie, odsącza się kryształy na lejku sitowym, przemywa alkoholem i suszy między bibułą.

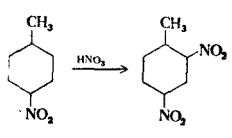
Gdyby temperatura topnienia była zbyt niska, produkt należy ponownie przekrystalizować.

Metody otrzymywania

m-Dwunitrobenzen otrzymuje się przez nitrowanie nitrobenzenu [H. Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate, Stuttgart 1894; Deville. Ann. Chim. [3] **3**, 187 (1840); Muspratt, A. W. Hofmann, Ann. **57**, 214 (1846); Beilstein, Kurbatow, Ann. **176**, 43 (1875)].

26. 2,4-DWUNITROTOLUEN

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki			Aparatura	
p-Nitrotoluen (patrz **22**)		28 g	Kolba kulista z trzema szyjami	300 ml
Kwas azotowy (d=1,5)	(24 ml)	36 g	Wkraplacz	50 ml
Kwas siarkowy (d=1,84)	(33 ml)	60 g	Mieszadło mechaniczne	
Alkohol metylowy			Zlewka	2 l
Lód			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	

Kolba kulista	500 ml
Chłodnica zwrotna	
Łaźnia wodna	

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 300 ml zaopatruje się w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr (do 200°) sięgający do dna (*1*). Do kolby wlewa się 36 g ($d = 1,5$) dymiącego kwasu azotowego, dodaje do niego stopniowo, pomału i ostrożnie, 60 g ($d = 1,84$) stęż. kwasu siarkowego. W tym czasie zawartość kolby miesza się i oziębia w łaźni zimną wodą. Do mieszaniny kwasów wrzuca się kilka kawałków potłuczonego szkła i wprowadza powoli małymi porcjami 28 g (0,2 mola) p-nitrotoluenu (*2*) uważając, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 40—50°. W razie potrzeby ziębi się kolbę zimną wodą. Następnie ogrzewa się łaźnię i utrzymuje temperaturę masy reakcyjnej w granicach 90°—100° w ciągu 0,5 godz. Po ostygnięciu roztworu wylewa się go do zlewki zawierającej 1 l wody z lodem. Odlewa się ciecz wodną, kruszy wydzieloną masę krystaliczną i przemywa ją na lejku sitowym zimną wodą. Następnie możliwie dokładnie odsącza się produkt, suszy na talerzu porowatym i rozpuszcza w jak najmniejszej ilości wrzącego alkoholu metylowego. Wydzielone kryształy odsącza się na lejku sitowym, przemywa małą ilością alkoholu metylowego i suszy między bibułą.

2,4-Dwunitrotoluen (*3*) krystalizuje w postaci żółtych igieł o *tt.* 71° i *tw.* 300° (z rozkładem); jest on prawie nierozpuszczalny w zimnej wodzie, rozpuszczalny w gorącym alkoholu i eterze. Ma on własności wybuchowe; jest trujący zarówno w postaci pary jak i pyłu (*4*).

Wydajność: 25 g (67% wyd. teor.).

Uwagi

1. Aparaturę ustawia się pod wyciągiem.

2. 2,4-Dwunitrotoluen otrzymuje się przez nitrowanie zarówno p-nitrotoluenu jak i o-nitrotoluenu. Można więc otrzymać go również przez nitrowanie mieszaniny o- i p-nitrotoluenów powstającej w wyniku nitrowania toluenu.

3. Ze względu na wybuchowe własności 2,4-dwunitrotoluenu nie należy go ani destylować, ani ogrzewać.

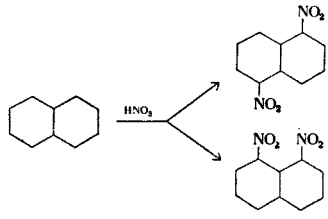
4. Nie należy dotykać go rękami, gdyż może działać szkodliwie poprzez skórę.

Metody otrzymywania

2,4-Dwunitrotoluen otrzymuje się przez nitrowanie p-nitrotoluenu [W. H. Gibson, Duckham, Fairbairn, J. Chem. Soc. **121**, 278 (1922)].

27. 1,5- i 1,8-DWUNITRONAFTALEN *(1)*

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki			Aparatura	
α-Nitronaftalen (patrz **24**)		43 g	Kubek porcelanowy	500 ml
Kwas siarkowy (*d*=1,84)	(155 ml)	285 g	Kolba kulista	400 ml
Kwas azotowy (*d*=1,4)	(25 ml)	35 g	Chłodnica Liebiga	
Pirydyna techn.			Wkraplacz	200 ml
Lód			Zlewka	1 l
			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	
			Płaszcz do ogrzewania lejka	
			Mieszadło mechaniczne	

Do kubka porcelanowego poj. 500 ml wlewa się 215 g (*d* = 1,84) kwasu siarkowego i rozpuszcza w nim 43 g (0.25 mola) α-nitronaftalenu. Powstaje przezroczysty roztwór zabarwiony na czerwono. Mieszaninę ziębia się lodem do temp. 0°, uruchamia mieszadło i dodaje kroplami z wkraplacza mieszaninę nitrującą składającą się z 35 g (*d* = 1,4) kwasu azotowego i 70 g (*d* = 1,84) kwasu siarkowego. W czasie nitrowania powinna być stale utrzymywana temp. 0°. Na skutek wydzielania się nitronaftalenu roztwór stopniowo gęstnieje i odbarwia się. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylewa się do zlewki z wodą i osad przemywa kilkakrotnie wodą przez dekantację, a następnie na lejku sitowym tak długo, aż przesącz stanie się obojętny. Produkt odsącza się dokładnie i suszy na talerzu porowatym.

W celu rozdzielenia 1,5- i 1,8-dwunitronaftalenów rozpuszcza się je przez ogrzewanie w kolbie kulistej z sześcioma częściami wagowymi techn. pirydyny (*2*). Gorący roztwór sączy się przez sączek fałdowany używając lejka do sączenia na gorąco. Po ostygnięciu roztworu odsącza się wydzielony 1,5-dwunitronaftalen, przemywa alkoholem etylowym i suszy. Przesącz przelewa się do kolby kulistej połączonej za pomocą nasadki do destylacji z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje 2/3 pirydyny. Gorącą pozostałość przelewa się do zlewki. Po ostygnięciu roztworu wypadają krysz-

tały 1,8-dwunitronaftalenu, które odsącza się na lejku sitowym, przemywa alkoholem etylowym i suszy.

Wydajność: zmienna; 1,5-dwunitronaftalenu ok. 12 g (22% wyd. teor.) oraz 1,8-dwunitronaftalenu ok. 35 g (64% wyd. teor.).

1,5-Dwunitronaftalen krystalizuje w postaci igiełek o *tt.* 216°; jest mało rozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach; 1,8-dwunitronaftalen krystalizuje w postaci tabliczek o *tt.* 170°; jest mało rozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach.

Uwagi

1. W wyniku nitrowania α-nitronaftalenu powstaje prawie wyłącznie mieszanina 1,8- i 1,5-dwunitronaftalenu, w przybliżeniu w stosunku 2 : 1.

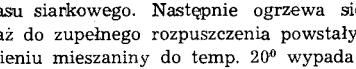
2. Do rozdzielenia obu izomerów można również wykorzystać ich niejednakową rozpuszczalność w stęż. kwasie siarkowym. W tym celu należy wyżej podany przepis zmodyfikować w sposób następujący: 50 g α-nitronaftalenu rozpuszcza się w 300 g ($d = 1{,}84$) kwasu siarkowego i nitruje w temp. 0° mieszaniną 26 g ($d = 1{,}4$) kwasu azotowego ze 130 g ($d = 1{,}84$) kwasu siarkowego. Następnie ogrzewa się masę reakcyjną do temp. 90° aż do zupełnego rozpuszczenia powstałych dwunitrozwiązków. Po oziębieniu mieszaniny do temp. 20° wypada prawie całkowicie 1,5-dwunitronaftalen, który odsącza się na lejku z dnem porowatym lub przez azbest na lejku sitowym. Z przesączu wytrąca się wodą (ostrożnie) 1,8-dwunitronaftalen.

Metody otrzymywania

1,5- i 1,8-Dwunitronaftalen otrzymuje się przez nitrowanie naftalenu [Lautemann, De Aguiar, Bull. soc. chim. [2] **3**, 257 (1865); De Aguiar, Ber. **2**, 220 (1869); **5**, 371 (1872); Beilstein, Kuhlberg, Ann. **169**, 85 (1873); Friedländer, Ber, **32**, 3531 (1899); Scherzer, Chem. Zentr. **1900**, I, 409].

28. o- i p-NITROFENOL

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz **153** i **162**)	23,5 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas siarkowy (d=1,84)	(27 ml) 50 g	Wkraplacz	50 ml
Azotan sodowy	40 g	Zlewka	500 ml
Węglan sodowy		Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kwas solny 2-proc. (250 ml)	250 g	Lejek sitowy	
Lód		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w termometr (do 100°) sięgający do dna i wkraplacz, rozpuszcza się 40 g azotanu sodowego w 100 ml wody. Do ciepłej jeszcze cieczy dodaje się mieszając 50 g stęż. (*d* = = 1,84) kwasu siarkowego (*1*). Zawartość kolby oziębia się do temp. 20° i następnie wkrapla do niej mieszaninę 23,5 g (ok. 0,25 mola) fenolu i 3 ml wody upłynnioną uprzednio przez ogrzanie. Podczas wkraplania fenolu kolbę często i silnie wstrząsa się uważając, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 20°. Następnie mieszaninę pozostawia się na przeciąg 2 godz. wstrząsając kolbę często i mocno w tym czasie, po czym wlewa do niej 2 objętości wody i czeka, aż oleisty produkt reakcji oddzieli się od cieczy wodnej i osiądzie na dnie kolby. Wówczas zlewa się ostrożnie i możliwie dokładnie warstwę wodną sponad oleju. Pozostałość ogrzewa się ze 150 ml wody i zobojętnia węglanem sodowym wobec lakmusu. Roztwór wodny zlewa się i powtarza wymywanie wodą 2—3 razy, po czym pozostały olej destyluje się z parą wodną (*2*). Przechodzi żółty o-nitrofenol, podczas gdy p-nitrofenol pozostaje w kolbie.

Destylację uważa się za zakończoną, gdy z kilku ml destylatu zebranego do probówki nie wydziela się po oziębieniu kryst. osad. Wówczas odbieralnik zanurza się na kilkanaście minut do wody z lodem w celu lepszego zestalenia się produktu. Wydzieloną krystaliczną masę odsącza się na lejku sitowym i suszy na bibule, na powietrzu (*3*). Otrzymany o-nitrofenol jest praktycznie czysty (*4*).

Jako pozostałość po destylacji z parą wodną pozostaje w kolbie nielotny p-nitrofenol. Po ostudzeniu zawartość kolby oziębia się w ciągu 30 min. wodą z lodem. Wydziela się surowy p-nitrofenol, który odsącza się na lejku sitowym (*5*). Produkt ogrzewa się do wrzenia z 250 ml rozc. (2-proc.) kwasu solnego i szczyptą węgla zwierzęcego w ciągu 10—15 min. i sączy na gorąco przez ogrzany uprzednio lejek sitowy. Przesącz pozostawia się na 24 godz.; wytrącony p-nitrofenol po odsączeniu suszy się na bibule. Przez zagęszczenie ługu pokrystalicznego można wydzielić jeszcze dodatkowo niewielką ilość p-nitrofenolu (*6*).

Wydajność: 12 g o-nitrofenolu (31% wyd. teor.) i ok. 8 g (23% wyd. teor.) p-nitrofenolu.

o-Nitrofenol krystalizuje w postaci żółtych igieł jednoskośnych o charakterystycznym przenikliwym zapachu; *tt.* 45°, *tw.* 214,5°; w zimnej wodzie jest mało rozpuszczalny; rozpuszcza się w gorącej wodzie, alkoholu i eterze; jest lotny z parą wodną.

p-Nitrofenol krystalizuje w postaci bezbarwnych pryzmatów jednoskośnych, nie ma zapachu; *tt.* 113,6°, *tw.* 279° (z rozkładem). Rozpuszcza się w gorącej wodzie, alkoholu i eterze.

o-Nitrofenol jest żółty, podczas gdy p- i m-nitrofenole są bezbarwne. Natomiast sole wszystkich trzech nitrofenolów mają intensywną barwę:

o-nitrofenolany — pomarańczowoczerwoną, m-nitrofenolany — pomarańczowożółtą i p-nitrofenolany — intensywnie żółtą. p- i m-Nitrofenol oraz α-dwunitrofenol są używane jako wskaźniki przy kolorymetrycznym oznaczaniu pH.

Obydwa nitrofenole rozpuszczają się w wodnym roztworze NaOH; o-nitrofenol z zabarwieniem pomarańczowym, p-nitrofenol z zabarwieniem głęboko żółtym.

Nitrofenole wydzielają z roztworu Na_2CO_3 dwutlenek węgla. p-Nitrofenol daje z $FeCl_3$ zabarwienie fioletowoczerwone. o-Nitrofenol nie daje zabarwienia z tym odczynnikiem.

Uwagi

1. Fenole nitrują się szczególnie łatwo. Zastosowanie do nitrowania fenolu zwykłej mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego, a nawet użycie samego tylko rozc. kwasu azotowego, powoduje powstanie smolistych produktów ubocznych, będących wynikiem procesów utlenienia i kondensacji, które zmniejszają wydajność głównego produktu reakcji. Z tego względu najlepiej jest stosować mieszaninę azotanu sodowego lub potasowego i kwasu siarkowego w roztworze wodnym.

2. Odbieralnik należy chłodzić wodą z lodem. Gdyby o-nitrofenol zestalił się w chłodnicy (co może spowodować zupełne zatkanie rurki wewnętrznej), należy zatrzymać na krótki czas prąd wody w chłodnicy. Para stopi zestalony produkt, który spłynie do odbieralnika. Wtedy należy znów doprowadzić pomału i ostrożnie prąd wody do chłodnicy.

3. Z powodu dużej lotności o-nitrofenolu nie można go suszyć ani w suszarce, ani w eksykatorze próżniowym i należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

4. Gdyby produkt nie był dostatecznie czysty (niewłaściwa temperatura topnienia, nieczysta barwa), wówczas należy go ponownie przedestylować z parą wodną lub przekrystalizować z alkoholu metylowego. W tym celu produkt rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wrzącego alkoholu metylowego w kolbie pod chłodnicą zwrotną; starannie mieszając dodaje się kroplami wodę do chwili ukazania się delikatnej emulsji; wówczas dodaje się znów kroplami tyle alkoholu, ile trzeba, aby utworzona emulsja znów się rozpuściła. Wtedy szybko oziębia się roztwór; gdyby powstała emulsja, dodaje się od czasu do czasu kilka kropli alkoholu i utrzymuje ją ciągle w stanie przezroczystym. W końcu zaczynają wypadać kryształy o-nitrofenolu. Gdy to nastąpi, zawartość kolby dokładnie miesza się i ziębi wodą z lodem aż do zakończenia krystalizacji. Produkt odsącza się na lejku sitowym i suszy między bibułą.

5. Pewne przepisy polecają wydzielenie surowego p-nitrofenolu w postaci soli sodowej przez zadanie cieczy podestylacyjnej roztworem wodorotlenku sodowego. Jest to nieracjonalne, gdyż NaOH wywołuje silne zesmolenie produktu.

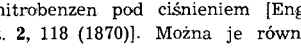
6. Produkt powinien być bezbarwny lub prawie bezbarwny i bezwonny.

Metody otrzymywania

o- i p-Nitrofenol otrzymuje się przez działanie wodorotlenku sodowego na o- lub p-chloronitrobenzen pod ciśnieniem [Engelhardt, Latszinow. Ż. fiz. chim. obszcz. **2**, 118 (1870)]. Można je również otrzymać przez działanie dwutlenku azotu na fenol w bezw. rozpuszczalnikach, jak np. w benzenie, eterze naftowym [Auwers, Ber. **35**, 456 (1902)] lub przez nitrowanie fenolu [A. Hofmann, Ann. **103**, 347 (1857); Fritsche, J. prakt. Chem. (1) **73**, 296 (1858)].

29. 1,2- i 1,4-NITROCHLOROBENZEN

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Chlorobenzen	22,5 g	Kolba kulista	50 ml
Kwas azotowy (d=1,5)	(10 ml) 15 g	Zlewka	200 ml
Alkohol etylowy	(75 ml) **61 g**	Deflegmator	
Lód		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Chłodnica powietrzna	

Do zlewki poj. 200 ml, umieszczonej pod wyciągiem, wlewa się 22,5 g (0,2 mola) chlorobenzenu i dodaje powoli i ostrożnie, ciągle mieszając, 15 g stęż. (d = 1,5) kwasu azotowego (*1*). Mieszaninę pozostawia się na 24 godz. w zimnym miejscu. W ciągu tego czasu chlorobenzen powinien stopniowo zacząć reagować. Masę reakcyjną wylewa się na lód. Wydziela się olej zawierający kryształy; jest to mieszanina 1,2- i 1,4-nitrochlorobenzenu, które oddziela się przez dekantację i odsączenie. Kryształy pochodnej 1,4 odsącza się możliwie jak najdokładniej od oleju (od pochodnej 1,2) na lejku sitowym i przekrystalizowuje z gorącego alkoholu. W tym celu rozpuszcza się je w możliwie jak najmniejszej ilości wrzącego alkoholu. Po oziębieniu wypadają kryształy dostatecznie czystego 1,4-nitrochlorobenzenu.

Pozostały olej oziębia się tak długo w lodzie, aż wykrystalizuje. W celu otrzymania czystego 1,2-nitrochlorobenzenu destyluje się go stosując deflegmator i zbiera frakcję w temp. 244—247°.

Wydajność: 1,4-chloronitrobenzenu 21 g (67% wyd. teor.) i 1,2-chloronitrobenzenu 9 g (28% wyd. teor.).

1,4-Nitrochlorobenzen tworzy pryzmaty lub blaszki o *tt.* 85° i *tw.* 242°; 1,2-nitrochlorobenzen krystalizuje w postaci igieł o *tt.* 33° i *tw.* 245,7°; obydwa są nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkoholu i eterze; posiadają zapach podobny do nitrobenzenu, lecz bardziej ostry; są one trujące, poza tym działają w sposób drażniący na skórę.

Uwagi

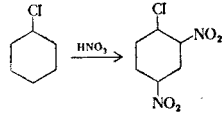
1. Nitrowanie chlorobenzenu daje mieszaninę o- i p-nitrochlorobenzenu w stosunku ok. 1 : 2.

Metody otrzymywania

1,2-Nitrochlorobenzen otrzymuje się z o-nitroaniliny przez dwuazowanie [Ullmann, Ber. **29**, 1879 (1896)], 1,4-nitrochlorobenzen zaś otrzymuje się z p-nitroaniliny przez dwuazowanie [Willstätter, Kalb, Ber. **39**, 3478 (1906)]. Oba izomery otrzymuje się przez nitrowanie chlorobenzenu [Holleman, de Bruyn, Rec. trav. chim. **19**, 189 (1900)].

30. 1-CHLORO-2,4-DWUNITROBENZEN

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki			Aparatura	
Chlorobenzen		20 g	Kolba kulista	200 ml
Kwas azotowy (d=1,5)	(50 ml)	75 g	2 wkraplacze	50 ml i 250 ml
Kwas siarkowy (d=1,84)	(50 ml)	92 g	Zlewka grubościenna	1 l
Alkohol etylowy (ok. 90 ml)		ok. 75 g	Łaźnia wodna	
			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	
			Chłodnica zwrotna	

Do kolby kulistej poj. 200 ml, zaopatrzonej w termometr (do 200°), sięgający do dna i wkraplacz, wlewa się 75 g (d = 1,5) dymiącego kwasu azotowego. Kolbę umieszcza się pod wyciągiem, po czym wkrapla powoli 20 g (ok. 0,18 mola) chlorobenzenu (*1*).

Krople chlorobenzenu rozpuszczają się w kwasie; należy pilnować, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 55° i w razie potrzeby zanurzyć kolbę do zimnej wody. Po wkropleniu całej ilości chlorobenzenu do po-

wstałej czerwonej cieczy dodaje się 92 g stęż. ($d = 1,84$) kwasu siarkowego dobrze mieszając zawartość kolby. Mieszanina rozgrzewa się i wydziela się chlorodwunitrobenzen w postaci żółtego oleju. Kolbę ogrzewa się w ciągu 1 godz. na łaźni wodnej często mieszając jej zawartość. Następnie wylewa się całą masę do zlewki zawierającej drobno potłuczony lód. Chlorodwunitrobenzen zestala się. Po upływie 2 godz. odsącza się go na lejku sitowym i przemywa wodą w rozdzielaczu aż do obojętnego odczynu warstwy wodnej. Otrzymany osad wyciska się dobrze między bibułą i rozpuszcza w alkoholu etylowym (2). Po oziębieniu roztworu krystalizuje produkt reakcji (3).

Wydajność: ok. 34 g (94% wyd. teor.).

Chlorodwunitrobenzen krystalizuje w postaci żółtawych kryształów; występuje w 3 odmianach różniących się postacią krystaliczną i temperaturą topnienia: *α* o *tt.* 53,4°, *β* o *tt.* 43° i *γ* o *tt.* 27°; wszystkie mają jednakową *tw.* 315°. Produkt otrzymany według niniejszego przepisu ma *tt.* ok. 52°.

Jest on nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu i eterze; ma własności trujące, w szczególności działa drażniąco na skórę i błony śluzowe. Szkodliwe są nawet jego roztwory o stęż. 0,003%.

Atom chloru 1-chloro-2,4-dwunitrobenzenu jest nadzwyczaj czynny, toteż związek ten służy jako materiał wyjściowy do otrzymywania 2,4-dwunitrofenolu, 2,4-dwunitroaniliny i 2,4-dwunitrodwufenyloaminy.

Uwagi

1. Chlorobenzen nitruje się łatwo. W pierwszym stadium reakcji następuje wprowadzenie tylko jednej grupy nitrowej: powstaje mieszanina o- i p-chloronitrobenzenów w stosunku ok. 30% : 70%. Z dwu powstałych chloronitrobenzenów o wiele łatwiej nitruje się dalej o-pochodna. W końcu jednak obydwa izomery dają ten sam związek dwunitrowy: 1-chloro-2,4-dwunitrobenzen.

2. Do ekstrakcji chlorodwunitrobenzenu nie należy używać dużej ilości alkoholu. Część produktu powinna pozostać nierozpuszczona nawet na gorąco. Potrzeba do tego ok. 90 ml alkoholu.

3. Podczas pracy z chlorodwunitrobenzenem należy zachować ostrożność, gdyż powoduje on oparzenia. Nie należy ani wąchać, ani dotykać roztworów lub kryształów tego związku.

Metody otrzymywania

Opisana metoda jest jedynym praktycznym sposobem otrzymywania 1-chloro-2,4-dwunitrobenzenu [Jungfleisch, Ann. Chim. [4] **15**, 231 (1868)].

31. ALDEHYD m-NITROBENZOESOWY

Opracowała D. Kozłowska

$$C_6H_5 \cdot CHO \xrightarrow{KNO_3 + H_2SO_4} m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$$

Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	100 g	Zlewka grubościenna	1 l
Azotan potasowy	110 g	Zlewka	1 l
Kwas siarkowy (d=1,84)	400 ml	Mieszadło mechaniczne	
Węglan sodowy	10 g	Wkraplacz	
		Termometr do niskich temperatur	
		Kolby stożkowe	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	

W grubościennej zlewce poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz, rozpuszcza się w temperaturze pokojowej 110 g (1,09 mola) azotanu potasowego w 400 ml stęż. kwasu siarkowego. Zlewkę umieszcza się w lodzie z solą i gdy temperatura roztworu opadnie do 0°, wkrapla się bardzo wolno 100 g (0,94 mola) aldehydu benzoesowego silnie mieszając. Temperaturę mieszaniny reagującej utrzymuje się w granicach 0—5°. Po wkropleniu aldehydu miesza się jeszcze przez 1,5 godz. Gęstą, zabarwioną na kolor pomarańczowy, masę reakcyjną wlewa się do zlewki poj. 1 l, zawierającej 200 g potłuczonego lodu. Wytrącony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa 200 ml 5-proc. roztworu węglanu sodowego i kilkakrotnie zimną wodą, dokładnie wyciska i suszy w eksykatorze próżniowym.

Wydajność: 118 g (82,8% wyd. teor.), *tt.* 58—60°.

Tak otrzymany produkt nadaje się do dalszych reakcji. Można go krystalizować z benzenu lub ligroiny.

Metody otrzymywania

Aldehyd m-nitrobenzoesowy otrzymuje się nitrując aldehyd benzoesowy mieszaniną azotanu potasowego i stęż. kwasu siarkowego [Ehrlich, Ber. **15**, 2010, (1882)].

Nitrowanie można prowadzić również dymiącym kwasem azotowym i stęż. kwasem siarkowym .[Widman, Ber. **13**, 676 (1880)].

32. KWAS m-NITROBENZOESOWY

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_5 \cdot COOH \xrightarrow{HNO_3} m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas benzoesowy	24,4 g	Kubek porcelanowy (lub mocna	
Kwas siarkowy (d=1,84)	(62,5 ml) 115 g	zlewka)	2 l

Azotan potasowy	49 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Wodorotlenek barowy	65 g	Kolba kulista	200 ml
Kwas solny 10-proc.		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia wodna	
		Mieszadło mechaniczne	
		Płaszcz do ogrzewania lejka	

Do kubka porcelanowego poj. 2 l wlewa się 115 g ($d = 1{,}84$) stęż. kwasu siarkowego i ogrzewa na łaźni wodnej do temp. 70°. Po uruchomieniu mieszadła usuwa się wodę z łaźni i wsypuje do kwasu powoli i stopniowo mieszaninę 24,4 g (0,2 mola) drobno sproszkowanego czystego kwasu benzoesowego (*1*), (*2*) i 49 g sproszkowanego azotanu potasowego; temperatura nie powinna przekroczyć 80°. W razie potrzeby mieszaninę chłodzi się zimną wodą. Po dodaniu całej ilości kwasu benzoesowego i azotanu potasowego masę reakcyjną ogrzewa się na łaźni wodnej (do temp. nie wyższej niż 80—90°) tak długo, aż oddzieli się na jej powierzchni oleista warstwa kwasu nitrobenzoesowego. Po ostygnięciu produkt zestala się na masę krystaliczną. Górną warstwę skrzepłego kwasu oddziela się od mieszaniny $KHSO_4$ i H_2SO_4, surowy kwas przemywa wodą i następnie stapia dwukrotnie pod wodą, zlewając za każdym razem roztwór wodny. Następnie produkt destyluje się z parą wodną w celu odpędzenia niezmienionego kwasu benzoesowego (*3*). Surowy kwas m-nitrobenzoesowy rozpuszcza się w 20-krotnej (wagowo) ilości wrzącej wody i zadaje stęż. gorącym roztworem wodorotlenku barowego $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ do odczynu lekko zasadowego (*4*). Następnie dodaje się 1 l wody i gotuje mieszaninę aż do zupełnego rozpuszczenia się osadu. Gorący roztwór sączy się przez ogrzewany lejek i po ostygnięciu roztworu sączy się na lejku sitowym wydzieloną sól barową kwasu m-nitrobenzoesowego.

W celu otrzymania wolnego kwasu m-nitrobenzoesan baru gotuje się z 10-proc. roztworem kwasu solnego. Po ostygnięciu mieszaniny wypada kwas m-nitrobenzoesowy, który odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i przekrystalizowuje z wrzącej wody.

Wydajność: ok. 18 g (ok. 54% wyd. teor.).

Kwas ma postać bezbarwnych blaszek o *tt.* 141°; w zimnej wodzie jest mało rozpuszczalny (1 : 425); w gorącej wodzie rozpuszcza się lepiej (1 : 10); jest łatwo rozpuszczalny w alkoholu i eterze; sól barowa krystalizuje z 4 cząsteczkami wody.

Uwagi

1. Podczas nitrowania kwasu benzoesowego jako produkt główny powstaje kwas m-nitrobenzoesowy. Jednocześnie jednak tworzy się pewna ilość kwasu o-nitrobenzoesowego i niewiele kwasu p-nitrobenzoesowego.

Oczyszczanie produktu od tego ostatniego jest dość kłopotliwe. Aby otrzymać bardzo czysty produkt i ominąć te trudności, zamiast kwasu benzoesowego należy nitrować jego ester metylowy. Powstaje prawie czysty m-nitrobenzoesan metylu, z którego przez hydrolizę można otrzymać czysty kwas m-nitrobenzoesowy.

2. Techniczny kwas benzoesowy zawiera niekiedy dość duże ilości chloru, który wydziela się częściowo podczas nitrowania w postaci chlorowodoru. Z takiego kwasu benzoesowego nie można otrzymać pochodnej nitrowej z dobrą wydajnością i dlatego należy używać jedynie czystego kwasu benzoesowego.

3. Jeżeli nitrowanie było dobrze przeprowadzone, nic nie powinno destylować.

4. Jakkolwiek podczas nitrowania kwasu benzoesowego głównym produktem reakcji jest kwas m-nitrobenzoesowy, powstaje jednak również pewna ilość o- i p-pochodnych.

Kwas m-nitrobenzoesowy oczyszcza się przez sól barową, gdyż m-nitrobenzoesan barowy jest mało rozpuszczalny w zimnej wodzie (1 : 265).

Metody otrzymywania

Kwas m-nitrobenzoesowy otrzymuje się przez utlenienie 3-nitrotoluenu za pomocą $KMnO_4$ [Bigelow, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1573 (1919)], przez nitrowanie fenylotrójchlorometanu i hydrolizę powstałego produktu [Holleman, Vermeulen, De Mooy, Rec. trav. chim. **33**, 26 (1914)] lub przez nitrowanie benzoesanu metylu i hydrolizę nitroestru [Org. Synth. I, 391], albo przez nitrowanie kwasu benzoesowego [Holleman, Ber. **39**, 1716 (1906); Hübner, 222, 72 (1884)].

33. p-NITROACETANILID

Opracowała N. Porowska

$$C_6H_5 \cdot NHCOCH_3 + HONO_2 \longrightarrow p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Acetanilid (patrz **124**)	13,5 g	Zlewka wysoka	200 ml
Kwas azotowy 68-proc.	9,4 g	Zlewka	400 ml
Kwas siarkowy 92-proc.	50 ml	Kolba stożkowa	200 ml
Kwas octowy lod.	10 ml	Kolba ssawkowa	
Kwaśny węglan sodowy	3 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	100 ml	Lejek sitowy	

Do wysokiej zlewki poj. 200 ml wlewa się 45 ml kwasu siarkowego i 10 ml lod. kwasu octowego. Mieszaninę kwasów chłodzi się do temperatury pokojowej i wprowadza porcjami podczas mechanicznego mieszania 13,5 g (0,1 mola) drobno sproszkowanego suchego acetanilidu. Zawartość zlewki chłodzi się do temp. 0^0 i wkrapla silnie mieszając zimną mieszaninę

nitrującą złożoną z 9,4 g (ok. 0,1 mola) 68-proc. kwasu azotowego i 9,0 g kwasu siarkowego. Temperatura reakcji nie może przekroczyć 5° (*1*). Po ukończeniu wkraplania mieszaninę pozostawia się w spokoju przez 3—4 godz. w temp. 3—5°, po czym wylewa się ją do 250 ml wody z lodem. Wytrącony prawie bezbarwny osad sączy się przez lejek sitowy, przemywa kilkakrotnie wodą z lodem, a następnie 3-proc. roztworem kwaśnego węglanu sodowego. Surowy p-nitroacetanilid krystalizuje się z alkoholu etylowego.

Wydajność: 12,5—13 g (70—72% wyd. teor.); jest to bezbarwny produkt o *tt.* 212,5—214°.

Uwagi

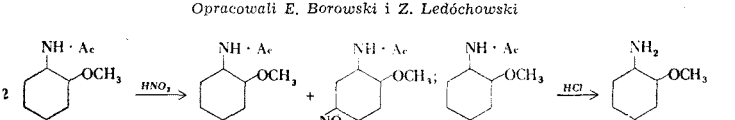
1. W wyższej temperaturze powstaje więcej izomeru orto.

Metody otrzymywania

Zwykła metoda otrzymywania p-nitroacetanilidu polega na nitrowaniu acetanilidu [F. Beilstein, A. Kurbatow, Ann. **197,** 75 (1879); A. F. Holleman i C. H. Sluiter, Rec. trav. chim. **25,** 208 (1905)].

34. 1-AMINO-2-METOKSY-4-NITROBENZEN

Opracowali E. Borowski i Z. Ledóchowski



Odczynniki		Aparatura	
Acetylo-o-anizydyna (patrz **125**)	82,5 g	Zlewka	2 l
Kwas azotowy (*d* = 1,42)	825 g	Kolba kulista	1 l
Kwas solny 20-proc.	420 ml	Chłodnica zwrotna	
Lód		Lejek sitowy	
Sól kuchenna		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia lodowa	

A. Izomeryczne nitroacetyloanizydyny

Do 825 g kwasu azotowego (*d* = 1,42) oziębionego poniżej temp. 0° dodaje się porcjami, energicznie mieszając, 82,5 g (0,5 mola) acetylo-o-anizydyny. Szybkość dodawania powinna być taka, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 0° (reakcja egzotermiczna). Trwa to zwykle (zależnie od zdolności chłodzenia mieszaniny reagującej przez łaźnię lodową) ok. 1 godz. (*1*). Po dodaniu pierwszych porcji zaczyna się wytrącać krystaliczny

osad, przy dalszym zaś dodawaniu tworzy się coraz gęstsza masa krystaliczna. Po dodaniu całej ilości acetyloanizydyny w celu dokończenia reakcji pozostawia się mieszaninę na 0,5 godz. (chłodzenie), po czym osad sączy się na lejku sitowym, przemywa wodą aż do zaniku kwaśnego odczynu wobec lakmusu (*2*) i suszy.

B. 2-Amino-5-nitroanizol

W kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewa się do wrzenia 420 ml 20-proc. kwasu solnego. Do gorącego kwasu dodaje się całkowitą ilość otrzymanych nitroacetyloanizydyn i utrzymuje temp. wrzenia w ciągu 10 minut. W tym czasie osad powinien rozpuścić się całkowicie. Należy jednak wystrzegać się ogrzewania trwającego dłużej niż 10 min., gdyż znacznie zmniejsza to wydajność. Po upływie wymienionego czasu zawartość kolby wlewa się do dużej parownicy ochładzanej mieszaniną oziębiającą. W dość krótkim okresie czasu wypada żółty, krystaliczny osad 2-amino-5-nitroanizolu (*3*). Kryształy sączy się, przemywa wodą, suszy i przekrystalizowuje z alkoholu.

Wydajność: 35 g (45% wyd. teor. w stosunku do acetylo-o-anizydyny). 2-Amino-5-nitroanizol jest łatwo rozpuszczalny we wrzącym alkoholu, natomiast słabo rozpuszczalny w zimnym alkoholu. Ma postać jasnożółtych igiełek o *tt.* 140°.

Uwagi

1. W celu otrzymania większych ilości preparatu czas nitrowania dochodzi do kilku godzin. Okres ten można skrócić przez zastosowanie mieszanin oziębiających bardziej efektywnych niż mieszanina lodu z solą.

2. Dla łatwiejszego odsączenia osad można rozcieńczyć dowolną ilością wody (preparat jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie).

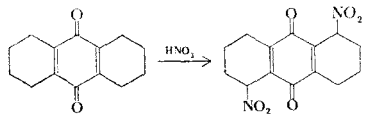
3. Kwaśny przesącz zawiera rozpuszczalny w tych warunkach 2-amino-4-nitroanizol. Związek ten można uzyskać przez rozcieńczenie roztworu wodą, zalkalizowanie węglanem sodowym i oczyszczenie wydzielonego osadu przez przekrystalizowanie z alkoholu.

Metody otrzymywania

2-Amino-5-nitroanizol otrzymuje się przez nitrowanie acetylo-o-anizydyny [Van Erp. J. prakt. Chem. **127**, 28 (1930)] i następne odacetylowanie kwasem solnym, a także przez wybiórczą redukcję 2,5-dwunitroanizolu siarczkiem amonowym [Vermeulen, Rec. trav. chim. **25**, 18 (1906)]. Metoda pierwsza jest korzystniejsza z uwagi na dobrą wydajność oraz łatwość otrzymania produktu czystego.

35. 1,5-DWUNITROANTRACHINON

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Antrachinon	15 g	2 kubki porcelanowe wysokie	300 ml
Kwas siarkowy (d=1,84) (37 ml)	68 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas azotowy (d=1,5) (10 ml)	15 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy (60 ml)	49 g	Lejek sitowy	
Nitrobenzen		Kolba ssawkowa	
		Zlewka grubościenna	1 l

Do wysokiego kubka porcelanowego poj. 300 ml wlewa się 68 g kwasu siarkowego (d = 1,84) oziębionego do temp. 0° i rozpuszcza w nim 15 g (0,072 mola) antrachinonu (*1*). Roztwór ten wlewa się, silnie mieszając, do 15 g kwasu azotowego (d = 1,5) znajdującego się w drugim takim samym kubku chłodzonym wodą z lodem. Kubek nakrywa się i pozostawia w spokoju na przeciąg 4 dni. Następnie wylewa się masę reakcyjną do 250 ml wody z lodem. Wypada żółty osad 1,5-dwunitroantrachinonu zanieczyszczony izomerami, który odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą do zaniku kwaśnego odczynu cieczy i suszy między bibułą. W celu otrzymania produktu wolnego od izomerycznych dwunitroantrachinonów ogrzewa się go pod chłodnicą zwrotną z 60 ml alkoholu i sączy na gorąco; 1,5-dwunitroantrachinon pozostaje na sączku (*2*). Przekrystalizowuje się go z nitrobenzenu.

Wydajność: ok. 14—15 g (od 65—70% wyd. teor.).

Produkt ma postać jasnożółtych igieł (z nitrobenzenu); topi się w temp. 420— 422°; jest nierozpuszczalny w wodzie, bardzo mało rozpuszczalny w alkoholu; rozpuszcza się w gorącym nitrobenzenie i ksylenie. Trudno rozpuszcza się w stęż. kwasie siarkowym dając żółty roztwór, który po ogrzaniu przechodzi w ciemnobrązowy. Po wylaniu takiego roztworu do wody wypada czerwonofioletowy osad rozpuszczalny w alkaliach, w których daje zabarwienie niebieskie.

Uwagi

1. Ostrożne nitrowanie kwasem azotowym (1 mol) roztworu antrachinonu w kwasie siarkowym daje jako produkt główny α-nitroantrachinon. Zastosowanie większej ilości kwasu azotowego daje w tych samych warunkach mieszaninę dwunitroantrachinonów, która składa się głównie

z 1,5-dwunitroantrachinonu, mniejszej ilości 1,8-dwunitroantrachinonu i niewielkiej ilości 1,6- oraz 1,7-dwunitropochodnych.

2. Spośród izomerycznych dwunitroantrachinonów powstających podczas nitrowania antrachinonu najtrudniej rozpuszcza się w alkoholu 1,5-dwunitroantrachinon.

Metody otrzymywania

1,5-Dwunitroantrachinon otrzymuje się przez nitrowanie antrachinonu [Römer, Ber. **16,** 363 (1883); pat. niem. 167699: Chem. Zentr. **1906** I, 1070] lub przez nitrowanie 1-nitroantrachinonu [Römer, Ber. **16,** 369 (1883)].

VII. NITROZOWANIE

Opracował J. Ciechanowski

Grupę nitrozową N=O połączoną z atomem węgla można wprowadzić w sposób dwojaki. W związkach aromatycznych przez bezpośrednie podstawienie jej do pierścienia zawierającego określone podstawniki, jak OH. $N(CH_3)_2$ oraz zarówno w szeregu aromatycznym, jak i alifatycznym przez odwodornienie lub utlenienie amin pierwszorzędowych i pochodnych hydroksyloaminy.

Nitrozowe związki alifatyczne nie mają większego znaczenia, przeważnie są nietrwałe i łatwo przegrupowują się na izomeryczne oksymy. Trwałe związki trzeciorzędowe można otrzymać przez utlenienie amin trzeciorzędowych *kwasem nadsiarkowym* [Bamberger, Ber. **36,** 686 (1903)] lub mieszaniną chromową. Próby analogicznego utlenienia amin pierwszo- lub drugorzędowych prowadzą do powstawania izomerycznych aldo- lub keto-oksymów. Znane są natomiast chlorowcowane związki nitrozowe, które zawierają grupę nitrozową i chlorowiec przy węglu drugorzędowym, np. 2-bromo-2-*nitrozopropan* $(CH_3)_2C\begin{matrix}NO\\Br\end{matrix}$ powstający przez działanie bromu na oksym w wodnym roztworze pirydyny [Piloty, Ber. **35,** 3113 (1902)].

Do otrzymywania aromatycznych związków nitrozowych poza utlenieniem amin stosuje się najczęściej utlenianie pochodnych hydroksyloaminy [Bamberger i in. Ber. **31,** 1522 (1898); **32,** 342 (1899); **36,** 701, 710, 985 (1903)]. Na przykład przez utlenienie *fenolohydroksyloaminy* mieszaniną chromową powstaje nitrozobenzen, a z tolilohydroksyloaminy tworzy się p-nitrozotoluen.

Wprowadzenie grupy nitrozowej do związków aromatycznych przez bezpośrednie podstawienie wodoru możliwe jest tylko w pochodnych zawierających grupę fenolową albo trzeciorzędową grupę aminową. W pochodnych benzenu grupa nitrozowa wchodzi prawie zawsze w położenie para, niekiedy w pozycję orto do grupy OH lub NR_2. W szeregu naftalenu powstają często mieszaniny izomerów, np. przez nitrozowanie α-naftolu otrzymuje się prawie jednakowe ilości 1-hydroksy-2-nitrozonaftalenu i 1-hydroksy-4-nitrozonaftalenu [Ilinskij i Henriques, Ber. **18,** 706 (1885)]. Reakcja zachodzi pod wpływem kwasu azotawego w środowisku wodnym. Stężenie odczynnika nie jest tu istotne, natomiast duże znaczenie ma

temperatura reakcji i nie może ona przekraczać granicy ustalonej dla poszczególnych przypadków zarówno ze względów na wydajność reakcji, jak i na jej przebieg, gdyż związki nitrozowe są substancjami bardzo reaktywnymi. Z tego względu reakcję nitrozowania wykonuje się zazwyczaj stosując chłodzenie mieszaniny reakcyjnej.

Nitrozowanie fenoli wykonywa się w ten sposób, że do roztworu zawierającego równocząsteczkowe ilości fenolu i wodorotlenku sodowego dodaje się azotynu sodowego w ilości stechiometrycznej lub w niewielkim nadmiarze. Następnie do mieszaniny wkrapla się mieszając kwas siarkowy lub solny w ilości wystarczającej do zobojętnienia wodorotlenku, wydzielenia z azotynu kwasu azotawego i utrzymania odczynu kwaśnego, który jest niezbędny do wydzielania związku nitrozowego. Nitrozofenole można również otrzymywać przez działanie na fenole kwasu nitrozylosiarkowego $HO \cdot SO_2 \cdot ONO$ lub azotynów metali ciężkich w środowisku obojętnym. Można je również otrzymać z odpowiednich chinonów przez działanie hydroksyloaminy, gdyż są one tautomeryczne z odpowiednimi oksymami chinonów.

o-Nitrozofenol i nitrozokrezol można otrzymać wprost z benzenu i toluenu przez działanie hydroksyloaminą w obecności soli miedzi i powietrza lub nadtlenku wodoru [O. Baudisch, J. Am. Chem. Soc. **63**, 622 (1941)]. Trzeciorzędowe aminy aromatyczne lub alifatyczno-aromatyczne łatwo ulegają nitrozowaniu, przy czym powstają p-nitrozoaminy. Praktyczne wykonanie reakcji polega na działaniu azotynem sodowym na wodny roztwór chlorowodorku aminy. W ten sposób z dwumetyloaniliny otrzymuje się p-nitrozodwumetyloanilinę. Nitrozowanie nie zachodzi lub przebiega inaczej wówczas, gdy w położeniu orto do dwupodstawionej grupy aminowej znajduje się jakiś podstawnik. Reakcja nitrozowania zachodzi tylko wtedy, gdy alkile w grupie aminowej nie są zbyt duże, np. N-dwubutyloanilina nie daje się już nitrozować.

Drugorzędowe p-nitrozoaminy aromatyczne lub tłuszczowo-aromatyczne można otrzymać z N-nitrozoamin przez działanie bromowodoru lub chlorowodoru w wyniku tzw. przegrupowania Fischera-Heppa [Ber. **19**, 2991 (1886)]. N-nitrozometyloanilina przegrupowuje się na p-nitrozo-N-metyloanilinę.

Pierwszorzędowe nitrozoaminy aromatyczne powstają z nitrozofenoli przez stapianie z mieszaniną octanu amonowego, chlorku amonowego i węglanu amonowego wskutek wymiany grupy hydroksylowej na aminową [O. Fischer, Hepp, Ber. **20**, 2475 (1887); Mahne, Ber. **21**, 729 (1888)].

Należy zwrócić uwagę, że aminy pierwszorzędowe, mające wolną pozycję para a w pozycji orto lub meta grupę OH, OR lub R, w roztworze stęż. kwasu siarkowego nie dwuazują się lecz nitrozują na p-nitrozoaminy

[pat. niem. 519729, Friedl. XVII, 470; L. Blangey, Helv. Chim. Acta., **21**, 1579 (1938); pat. niem. 561424, Friedl. XIX, 695].

36. DWUACETYL
(butandion-2,3)

Opracował J. Woliński

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 + HONO \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot CH_3 + H_2O$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot CH_3 + 3\,HNO_2 \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 + 4\,NO + 2\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Metyloetyloketon	40 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kwas solny stęż.	52 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Azotyn sodowy	181 g	2 wkraplacze	200 ml i 500 ml
Kwas siarkowy stęż.	120 ml	Kolba kulista	4 l
Siarczan sodowy	500 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy roztwór 20-proc.		Chłodnica powietrzna	
		Kolby destylacyjne	
		Kolby stożkowe	

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, w której zawieszony jest termometr zanurzony w cieczy i we wkraplacz, umieszcza się 40 g (0,56 mola) metyloetyloketonu oraz 52 ml stęż. kwasu solnego. Następnie silnie mieszając wkrapla się pod powierzchnię cieczy w ciągu ok. 2 godz. roztwór 40 g (0,58 mola) azotynu sodowego w 136 ml wody utrzymując przez cały czas reakcji temp. 50—60° (*1*). Po wkropleniu całego azotynu mieszaninę przenosi się do kolby kulistej poj. 4 l, dodaje 141 g azotynu sodowego i 240 ml wody, a następnie przez zamontowaną chłodnicę powietrzną wkrapla w ciągu 10 min. roztwór 120 ml stęż. kwasu siarkowego w 340 ml wody (*2*).

Mieszaninę pozostawia się na przeciąg paru dni aż do zaniku reakcji na kwas azotawy (papierki jodoskrobiowe) następnie dodaje 200 g siarczanu sodowego i destyluje tak długo, aż próbka destylatu nie ciemnieje pod wpływem 20-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Destylat wysyca się znowu siarczanem sodowym i destyluje; czynność tę powtarza się tak długo, aż temp. wrzenia cieczy wyniesie 86—88° (*3*).

Surowy dwuacetyl suszy się bezw. siarczanem sodowym i destyluje zbierając frakcję wrzącą w granicach 86—88°.

Wydajność: 16—18 g (33,3—37,5% wyd. teor.).

Dwuacetyl tworzy żółtozieloną ciecz o ostrym, specyficznym zapachu przypominającym w rozcieńczeniu woń świeżego masła.

Uwagi

1. Wywiązują się przy tym tlenki azotu.

2. Ze względu na gwałtownie wywiązujące się tlenki azotu reakcję należy przeprowadzać pod wyciągiem.

3. Zwykle wystarcza trzykrotne wysycenie destylatu. Dwuacetyl rozpuszcza się doskonale w wodzie, wyekstrahowanie go nastręcza więc duże trudności.

Metody otrzymywania

Izonitrozometyloetyloketon otrzymuje się z metyloetyloketonu i azotynu amylu [O. Diels, H. Jost, Ber. **35**, 3292 (1902); O. Diels, E. Stephan, Ber. **40**, 4338 (1907)].

Dwuacetyl otrzymuje się z izonitrozometyloetyloketonu i rozcieńczonego kwasu siarkowego [C. Schramm, Ber. **16**, 177 (1883); H. Pechmann, Ber. **20**, 3163, 3113 (1887), **21**, 1411 (1888)] lub azotowego [S. C. J. Olivier, Bull. soc. chim. [4], **51**, 99 (1932)], a także z winylometyloketonu i kwasu podchlorawego [pat. niem. 715663 (1941)].

37. p-NITROZOFENOL

Opracowali R. Przytycka i St. Malinowski

$$C_6H_5OH + NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow p\text{-}NO \cdot C_6H_4 \cdot OH + NaHSO_4 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz **153** i **162**)	31,3 g	Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Wodorotlenek sodowy	14 g	Wkraplacz	300 ml
Azotyn sodowy	28 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy stęż.	78 g	Kolba ssawkowa	2 l
		Lejek sitowy	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 2 l, zaopatrzonej we wkraplacz, termometr i mieszadło, rozpuszcza się 31,3 g (0,33 mola) fenolu w roztworze 14 g (0,35 mola) wodorotlenku sodowego w 780 ml wody. Następnie ciągle mieszając dodaje się 28 g (0,40 mola) azotynu sodowego. Mieszaninę reakcyjną oziębia się do temp. 5° lodem z solą i powoli wkrapla się rozc. kwas siarkowy otrzymany przez zmieszanie 78 g stęż. kwasu siarkowego z 210 ml wody. Kwas siarkowy wkrapla się powoli (około 1 godz.), tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 5°. Już w czasie wkraplania kwasu siarkowego roztwór brązowieje i zaczyna się wydzielać brązowy osad. Po skończonym wkraplaniu zostawia

się mieszaninę na przeciąg 2 godz., a następnie osad odsącza na lejku sitowym i przemywa 5—6 razy po 30—40 ml zimnej wody i suszy na bibule na powietrzu lub w eksykatorze.

Wydajność: 33—35 g (80,5—85,4% wyd. teor.) brunatnego proszku o *tt.* 125—130° (z rozkładem).

Surowy nitrozofenol nadaje się do dalszych reakcji. W celu oczyszczenia można go przekrystalizować z gorącej wody z dodatkiem węgla aktywnego. Z ostudzonego roztworu po przesączeniu wypada brunatny osad. Rozpuszczanie w gorącej wodzie musi się odbywać bardzo szybko i bez ogrzewania, w przeciwnym razie następuje zesmolenie produktu.

Metody otrzymywania

Powyższa metoda oparta jest na pracy J. Z. Bridge'a [Ann. **277**, 85 (1893)]. p-Nitrozofenol można jeszcze otrzymać z fenolu, azotynu potasowego i kwasu octowego [J. Stenbouse, Ch. E. Groves, Ann. **188**, 360 (1877)], przez działanie kwasu nitrozylosiarkowego na fenol w roztworze wodnym [A. Baeyer, H. Caro, Ber. **7**, 967 (1874)] z nitrozodwumetyloaniliny [A. Baeyer, H. Caro, Ber. **7**, 964 (1874), E. Meer, Ber. **8**, 623 (1875)].

38. CHLOROWODOREK DWUMETYLOAMINY

Opracował B. Bochwic

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + 2\,HCl + NaNO_2 \longrightarrow p\text{-}ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl + NaCl + H_2O$$

$$p\text{-}ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl + NaOH \longrightarrow NH(CH_3)_2 + p\text{-}ON \cdot C_6H_4 \cdot OH + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Dwumetyloanilina	75 g	Zlewka grubościenna	1 l
Azotyn sodowy	45 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.	520 ml	Wkraplacz	
Wodorotlenek potasowy	70 g	Kolba kulista	6 l
Benzen bezw.	150 ml	2 płuczki Köllikera (z płytkami ze szkła porowatego)	
Eter bezw.	40 ml	Zestaw do destylacji z przegrzaną parą wodną	
Alkohol etylowy	50 ml	Zestaw do wywiązywania chlorowodoru	
Kwas solny		Lejek sitowy	
Kwas siarkowy		Kolby płaskodenne	
Chlorek sodowy do wywiązywania chlorowodoru		Kolba ssawkowa	

A. Chlorowodorek p-nitrozodwumetyloaniliny

Do grubościennej zlewki poj. 1 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wlewa się roztwór 75 g (0,6 mola) dwumetyloaniliny w 270 ml stęż. kwasu solnego. Do roztworu wrzuca się drobno potłuczony lód w takiej ilości, aby temperatura cieczy obniżyła się do 5°. Po uru-

chomieniu mieszadła wkrapla się w ciągu ok. 30 min. roztwór 45 g (0,65 mola) azotynu sodowego w 75 ml wody. Temperaturę mieszaniny reagującej utrzymuje się w granicach 5—8° przez wrzucanie kawałków lodu.

Po wkropleniu azotynu mieszaninę pozostawia się na 1 godz. w temp. ok. 10° i następnie odsącza produkt reakcji na lejku sitowym. Osad chlorowodorku przemywa się na sączku 200 ml 50-proc. kwasu solnego i w końcu 50 ml alkoholu etylowego oraz dokładnie wyciska.

Wydajność: 90—100 g (80—90% wyd. teor.); po wyciśnięciu na sączku, wilgotny produkt waży ok. 125—130 g (*1*).

Chlorowodorek p-nitrozodwumetyloaniliny krystalizuje w postaci jasnożółtych igiełek o *tt.* 177° (z rozkładem).

B. Chlorowodorek dwumetyloaminy

Wilgotny, surowy chlorowodorek p-nitrozodwumetyloaniliny umieszcza się w kolbie kulistej poj. 6 l, zaopatrzonej w urządzenie do destylacji z przegrzaną parą wodną. Jako odbieralnika używa się dwóch płaskodennych kolb poj. 1 l zawierających po 75 ml stęż. kwasu solnego. Kolby zaopatrzone są w szczelne korki i połączone rurką szklaną w ten sposób, że oba jej końce zanurzone są w kwasie. Do jednej kolby przez drugi otwór w korku wprowadza się przedłużacz chłodnicy na głębokość około 2 cm. W korku drugiej kolby przewierca się również drugi otwór i wmocowuje w nim zgiętą pod prostym kątem rurkę szklaną w celu wyrównania ciśnień w aparaturze.

Do kolby destylacyjnej wlewa się gorący roztwór 100 g wodorotlenku sodowego w 4 l wody i po połączeniu aparatury przepuszcza silny strumień przegrzanej pary wodnej o temp. ok. 200°.

Destylację dwumetyloaminy przerywa się z chwilą zebrania ok. 2 l destylatu.

Otrzymany roztwór chlorowodorku dwumetyloaminy jest zazwyczaj zabarwiony i zanieczyszczony związkami nitrozowymi; w celu oczyszczenia roztwór stęża się pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok. 250 ml i przenosi go do kolby kulistej z dwiema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej we wkraplacz z rurką odpływową zwężoną na końcu i chłodnicę zwrotną. Górny wylot chłodnicy łączy się z wieżą napełnioną drobno tłuczonym wodorotlenkiem potasowym (lub sodowym). Wylot wieży zaś łączy się z wylotem płuczki Köllikera poj. 200 ml, umieszczonej w naczyniu z zimną wodą. Wlot pierwszej płuczki łączy się w zwykły sposób z drugą płuczką (*2*).

Do obu płuczek wlewa się po 75 ml bezw. benzenu. Po dokładnym uszczelnieniu aparatury roztwór w kolbie ogrzewa się do wrzenia i roz-

poczyna wkraplanie 140 gramów 50-proc. roztworu wodnego wodorotlenku potasowego. Rurka odpływowa wkraplacza powinna być przy tym wypełniona roztworem wodnym wodorotlenku potasowego (*3*).

Nasycanie benzenu dwumetyloaminą przerywa się w chwili, gdy z rurki łączącej wieżę z płuczkami przestaje się wydzielać amina, co daje się stwierdzić przez zbliżenie zwilżonego czerwonego papierka lakmusowego.

W celu otrzymania chlorowodorku dwumetyloaminy roztwór benzenowy aminy (*4*) przenosi się do kolby ssawkowej poj. 500 ml, zaopatrzonej w szeroką rurkę (koniec rurki powinien znajdować się w odległości 2 cm od dna kolby) i umocowanej za pomocą szczelnego korka w szyjce kolby. Kolbę umieszcza się w naczyniu z wodą. Boczną rurkę kolby łączy się za pomocą rurki napełnionej chlorkiem wapniowym z kolbą wypełnioną wodą służącą do pochłaniania chlorowodoru; wylot rurki z chlorkiem wapniowym nie powinien dotykać powierzchni wody.

Przez roztwór benzenowy dwumetyloaminy przepuszcza się dosyć szybki strumień dokładnie osuszonego chlorowodoru. Natychmiast rozpoczyna się wydzielanie chlorowodorku aminy w postaci śnieżnobiałych igiełek (*5*).

Koniec reakcji poznaje się po tym, że kropla roztworu benzenowego z kolby umieszczona na szkiełku zegarkowym zabarwia zwilżony papierek lakmusowy na czerwony kolor.

Chlorowodorek dwumetyloaminy odsącza się na lejku sitowym i przemywa dwukrotnie 20 ml bezw. eteru. Krystaliczny produkt przenosi się następnie szybko (*6*) do eksykatora próżniowego wypełnionego wodorotlenkiem potasowym.

Wydajność: 30—35 g (60—70% wyd. teor.). Chlorowodorek dwumetyloaminy jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozpuszczalny w chloroformie, a nierozpuszczalny w eterze i benzenie. Krystalizuje w postaci bezbarwnych, łatwo sublimujących, bardzo higroskopijnych igiełek o *tt.* 171°.

Uwagi

1. Otrzymany produkt w stanie wilgotnym nadaje się bezpośrednio do rozkładu na dwumetyloaminę.

2. Wskazany sposób połączenia płuczek zapobiega przerzuceniu benzenu do aparatury.

3. Należy się liczyć z pewnym ciśnieniem w aparaturze; napełnienie rurki wkraplacza roztworem wodorotlenku sodowego uniemożliwia wydostanie się dwumetyloaminy przez wkraplacz.

4. Dwumetyloamina w temperaturze pokojowej jest gazem (*tw.* 8,5°); do wielu reakcji można użyć jej roztworu benzenowego. Zawartość aminy

w benzenie oznacza się przez miareczkowanie. Dokładnie odmierzoną próbkę roztworu benzenowego dwumetyloaminy wytrząsa się dokładnie z nadmiarem 0,1 n kwasu siarkowego. Po oddzieleniu w rozdzielaczu warstwy benzenowej i dwukrotnym przemyciu jej niewielką ilością wody połączone roztwory wodne odmiareczkowuje się 0,1 n wodorotlenkiem sodowym.

5. Należy się liczyć z możliwością zatkania się rurki wlotowej kryształkami chlorowodorku aminy. Konieczne jest przeto włączenie między aparaturę do wywiązywania chlorowodoru a kolbę ssawkową z roztworem benzenowym aminy, flaszki bezpieczeństwa z trzema tubusami, napełnionej stęż. kwasem siarkowym.

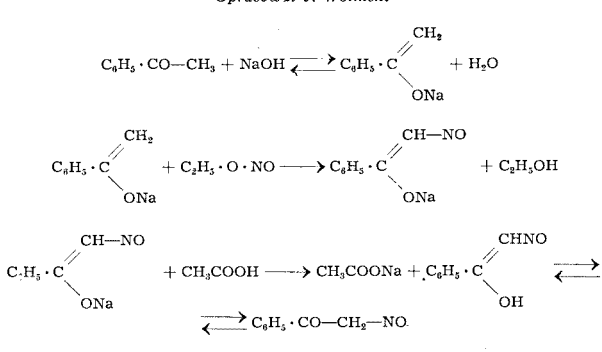
6. Chlorowodorek dwumetyloaminy jest bardzo higroskopijny; pozostawiony w ciągu paru minut na powietrzu zaczyna się rozpływać.

Metody otrzymywania

p-Nitrozodwumetyloanilinę otrzymuje się z dwumetyloaniliny i kwasu azotowego [Baeyer, Caro, Ber. **7**, 809, 963 (1874)], natomiast dwumetyloaminę z jodku metylu i amoniaku (Hofmann, J. Chem. Soc. **1862,** 329) lub chlorku amonowego i formaldehydu (Werner, J. Chem. Soc. **1917,** 848; pat. niem. 468 895; Chem. Zentr. **1929,** II, 1467); dwa ostatnie sposoby syntezy prowadzą do powstania mieszaniny amin pierwszo- drugo- i trzeciorzędowych w różnym stosunku ilościowym zależnie od warunków reakcji. Rozdzielenie poszczególnych amin jest skomplikowane. Dwumetyloaminę można otrzymać w stanie czystym przez hydrolizę p-nitrozodwumetyloaniliny (Baeyer, Caro l. c.; Mienszutki Chem. Zentr. **1898,** II, 478).

39. ω-IZONITROZOACETOFENON

Opracował J. Woliński



Odczynniki	
Acetofenon (patrz 66 i 67)	60 g
Alkohol etylowy	430 g
Kwas octowy	40 g
Wodorotlenek sodowy	20 g
Azotyn sodowy	70 g
Octan etylu	250 g
Kwas siarkowy stęż.	
Lód	
Sól	
Chlorek wapniowy	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym
Przyrząd do otrzymywania azotynu etylu składający się z kolby destylacyjnej poj. 500 ml, wkraplacza poj. 50 ml, rurki z $CaCl_2$
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Kolby stożkowe
Chłodnica zwrotna
Chłodnica Liebiga
Łaźnia wodna

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, umieszcza się 400 g alkoholu etylowego i 20 g (0,5 mola) wodorotlenku sodowego. Po rozpuszczeniu się wodorotlenku wlewa się 60 g (0.5 mola) acetofenonu, uruchamia mieszadło i utrzymując temperaturę mieszaniny ok. 0° wprowadza się pod powierzchnię cieczy suchy azotyn etylu.

Azotyn etylu otrzymuje się przez wkraplanie stęż. kwasu siarkowego do mieszaniny 70 g (1 mola) azotynu sodowego, 30 g alkoholu etylowego i 220 g wody; reakcję przeprowadza się w kolbie destylacyjnej poj. 500 ml, której rurka boczna połączona jest z przyrządem suszącym (wieża lub szeroka rura wypełniona chlorkiem wapniowym) i dalej z rurką wprowadzającą gaz do właściwego reaktora.

W miarę wprowadzania azotynu etylu w kolbie wydziela się powoli żółty osad soli sodowej ω-izonitrozoacetofenonu. Po skończonym wysycaniu aparaturę zostawia się w lodzie do następnego dnia, odsącza osad; przez zatężenie do objętości 50—100 ml otrzymuje się drugą porcję soli. Połączone osady rozpuszcza się w możliwie małej ilości (ok. 100 ml) zimnej wody i wytrąca wolny keton przez zakwaszenie roztworem 40 ml 90-proc. kwasu octowego. Surowy keton po wysuszeniu na powietrzu krystalizuje się z octanu etylu lub chloroformu.

Wydajność: 41—48,5 g (55—65% wyd. teor.).

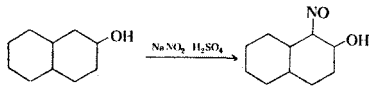
ω-Izonitrozoacetofenon tworzy żółte, błyszczące blaszki o miłym zapachu i o *tt.* 126—128°.

Metody otrzymywania

ω-Izonitrozoacetofenon otrzymuje się z acetofenonu i azotynu amylu [O. Manasse, L. Claisen, Ber. **20**, 2194 (1887)] lub działaniem nitroprusydku sodowego na acetofenon [P. Cambi R. A. L. [5] **22**, I, 380 (1913)].

40. α-NITROZO-β-NAFTOL

Opracowali R. Przytycka i St. Malinowski



Odczynniki		Aparatura	
β-Naftol (patrz 153)	48 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1,5 l
Wodorotlenek sodowy	13,5 g	Wkraplacz	200 ml
Azotyn sodowy	24 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy 78-proc.	106 g	Kolba ssawkowa	2 l
		Lejek sitowy	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1,5 l, zaopatrzonej we wkraplacz, termometr i mieszadło, rozpuszcza się 13 5 g (0,34 mola) wodorotlenku sodowego w 575 g wody. Zawartość kolby ogrzewa się do temp. 45—50° i dodaje 48 g (0 33 mola) β-naftolu. Zawartość kolby miesza się, ogrzewając kolbę lekko małym płomieniem palnika w ciągu ok. 15 min. do prawie zupełnego rozpuszczenia β-naftolu. Następnie oziębia się kolbę do temp. 0° mieszaniną lodu z solą i wodą wciąż mieszając i dodaje się 24 g (0,34 mola) azotynu sodowego oraz wkrapla powoli 106 g 78-proc. kwasu siarkowego w takim tempie, żeby temperatura nie przekroczyła 0° (*1*). Wkraplanie kwasu siarkowego trwa ok. 50—60 min. Po wkropleniu całej ilości kwasu siarkowego (odczyn mieszaniny reakcyjnej powinien być kwaśny wobec papierka kongo) zawartość kolby miesza się jeszcze 10 min. utrzymując temp. 0°. Wypada osad, który odsącza się na lejku sitowym i przemywa kilkakrotnie wodą tak długo (ok. 8—10 razy), aż przesącz przestanie wykazywać odczyn kwaśny; osad suszy się na bibule na powietrzu. Osad początkowo o barwie żółtej brązowieje w czasie suszenia. Po dwóch dniach suszenia otrzymuje się ok. 56 g produktu o *tt.* 88—94°, który zawiera jeszcze około 10% wody.

Po dalszych dwóch dniach suszenia w eksykatorze pozostaje ok. 51 g α-nitrozo- β-naftolu.

Wydajność: 51 g (88% wyd. teor.) brązowego proszku o *tt.* 100—103°.

W celu oczyszczenia otrzymanego α-nitrozo-β-naftolu można rozpuścić go w 2 l 5-proc. roztworu węglanu sodowego. Roztwór sączy się i silnie mieszając i chłodząc wytrąca się α-nitrozo-β-naftol przez dodanie ok. 2 l 5-proc. kwasu siarkowego (*2*). Osad sączy się i suszy na powietrzu. Temperatura topnienia wynosi 104—106°. Wydajność jest mała: 28% α-nitrozo-β-naftolu wziętego do krystalizacji.

α-Nitrozo-β-naftol można jeszcze przekrystalizować z eteru naftowego o *tw.* 60—80° (7,5 ml eteru na 1 g α-nitrozo-β-naftolu). Temperatura topnienia przekrystalizowanego α-nitrozo-β-naftolu wynosi 106°.

Uwagi

1. W celu lepszego chłodzenia można jeszcze dodać do mieszaniny reakcyjnej ok. 100 g drobno potłuczonego lodu.

2. Podczas dodawania kwasu siarkowego mieszanina ogrzewa się, co powoduje zesmalanie się produktu. Aby temu zapobiec, konieczne jest stałe oziębianie kolby, najlepiej przez jej zanurzanie w mieszaninie lodu z solą.

Metody otrzymywania

α-Nitrozo-β-naftol można otrzymać z β-naftolu, roztworu wodorotlenku potasowego, rozcieńczonego roztworu azotynu potasowego i kwasu siarkowego [F. Fuchs, Ber. **8**, 1026 (1875)]; z β-naftolu, roztworu wodorotlenku sodowego i roztworu kwasu azotowego otrzymanego przez rozłożenie wodą kwasu nitrozylosiarkowego [J. Stenhouse, Ch. E. Groves. Ann. **189** (1877)] oraz z β-naftolu i azotynu izoamylu w obecności alkoholowego roztworu alkoholanu sodu [H. Goldschmidt, Ber. **17**, 803 (1884)].

VIII. SULFONOWANIE

Opracował B. Bochwic

Sulfonowaniem zazwyczaj nazywa się wprowadzanie do związku organicznego grupy sulfonowej SO_2OH na miejsce wodoru przez bezpośrednie działanie odczynnika sulfonującego.

Typowym przykładem tej reakcji jest sulfonowanie benzenu za pomocą kwasu siarkowego

$$C_6H_6 + HO \cdot SO_2 \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$$

Odczynniki najczęściej używane do sulfonowania

1. Kwas siarkowy stęż. (98.3 proc.).

2. Kwas chlorosulfonowy $HO{\cdot}SO_2{\cdot}Cl$; mieszanina dwutlenku siarki i chloru (1 mol SO_2 + 1 mol Cl_2); chlorek sulfurylu SO_2Cl_2. Odczynniki tego typu prowadzą do chlorków kwasów sulfonowych, z których za pomocą hydrolizy otrzymuje się kwasy sulfonowe.

3. Trójtlenek siarki SO_3 w rozpuszczalnikach obojętnych (np. w chloroformie, 1,2-dwuchloroetanie), w ciekłym dwutlenku siarki, w kwasie siarkowym (oleum), w eterze β-chloroetylowym, w dioksanie, w pirydynie itp.

Najłagodniejszym środkiem sulfonującym jest kwas siarkowy. Używa się go do sulfonowania bardziej czynnych połączeń aromatycznych. Ze względu na to, że reakcja sulfonowania jest odwracalna [np. reakcja sulfonowania benzenu w temp. 100—200° osiąga stan równowagi z chwilą, gdy stężenie użytego kwasu siarkowego obniży się do ok. 75% [A. Zacharow, Ż. chim. prom. **6**, 1648 (1929); Chem. Abstr., **25**, 5154 (1931)], w celu uzyskania lepszej wydajności produktu stosuje się często nadmiar odczynnika sulfonującego. Czasami nadmiar jest niepożądany ze względu na tworzenie się wielopodstawionych pochodnych sulfonowych oraz przegrupowania powstałych kwasów sulfonowych. W takich przypadkach usuwa się wodę w postaci azeotropu [odpowiedni przyrząd do użytku laboratoryjnego opisany został przez H. Meyera Ann. **433**, 330 (1923)], przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem [C. Downs, pat. amer. 1279295 i 1279296; Chem. Abstr. **12**, 2572 (1918); A. Bender, pat. amer. 1301360; Chem. Abstr. **13**, 1862 (1919)] lub przez przedmuchiwanie mieszaniny reagującej obojętnym gazem, np. parami benzyny [A. Spryskow, Ż. chim. prom. **8**, 41 (1931); Chem. Abstr. **26**, 2735 (1932)].

Czynniejszym od kwasu siarkowego jest kwas chlorosulfonowy; reaguje on np. z węglowodorami alifatycznymi. Odczynnik ten o wiele łatwiej atakuje parafiny rozgałęzione aniżeli normalne i znalazł zastosowanie do rozdzielania mieszaniny izomerycznych węglowodorów [Ind. Eng. Chem. 22, 356 (1930)].

Najenergiczniejszym środkiem sulfonującym jest trójtlenek siarki. Powoduje on jednak tworzenie się produktów ubocznych (sulfonów, produktów utlenienia, siarczanów alkilowych, kwasów hydroksyalkilosulfonowych itp.). Tworzenie się tych produktów ubocznych można wydatnie obniżyć stosując roztwór SO_3 w chloroformie lub ciekłym SO_2. Oleum zawiera zazwyczaj 5—20% SO_3 i sulfonowanie prowadzi się w temp. 0—50°.

SULFONOWANIE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

Łatwość z jaką związki aromatyczne ulegają sulfonowaniu jest ich cechą charakterystyczną. Sulfonowaniu najłatwiej ulega antracen i fenantren, trudniej — naftalen; benzen jest stosunkowo najbardziej odporny na działanie odczynników sulfonujących.

Zdolność ulegania sulfonowaniu pochodnych węglowodorów aromatycznych zależy od rodzaju obecnych w nich grup charakterystycznych; sulfonowanie ułatwiają

$$OH > OR > NH_2 > NH \cdot CO \cdot R \quad R \qquad (R\text{—rodnik alkilowy})$$

Znacznie trudniej zachodzi sulfonowanie związków zawierających grupy elektroujemne

$$NO_2 > SO_3H > CO > COOH > X \qquad (X\text{—chlorowiec})$$

Wpływ temperatury jest znamienny: w temperaturach niższych grupa sulfonowa umiejscawia się na ogół w sąsiedztwie podstawników obecnych w pierścieniu aromatycznym. W temperaturach wyższych wymieniane zostają atomy wodoru bardziej oddalone od grup charakterystycznych. Na przykład sulfonowanie toluenu w temp. 0° i 100° daje wyniki następujące:

Temperatura w °C	Kwasy toluenosulfonowe		
	orto %	meta %	para %
0	43	4	53
100	13	8	79

Zjawiskiem charakterystycznym dla sulfonowania jest wpływ katalizatorów na kierunek reakcji; na przykład sulfonowanie antrachinonu daje głównie kwas β-antrachinonosulfonowy; natomiast w obecności soli rtęciowych powstaje prawie wyłącznie kwas α-antrachinonosulfonowy [M. Iljinski, Ber. 36, 4197 (1903)].

W wielu przypadkach katalizatory ułatwiają sulfonowanie; najaktywniejszym katalizatorem reakcji sulfonowania benzenu jest mieszanina siar-

czanu sodowego i pięciotlenku wanadu [J. Ambler, W. Cotten, Ind. Eng. Chem. **12**, 968 (1920); G. Haüser, M. Korowicka, Chem. Abstr. **33**, 159 (1939)]; podobnie działają siarczany rtęci, kadmu, glinu, ołowiu, arsenu, bizmutu i żelaza [R. Behrend. M. Mertelsmann, Ann. **378**, 352 (1911); G. Mohrmann, Ann. **410**, 373 (1915)].

Również ziemia okrzemkowa i węgiel zwierzęcy okazały się czynnymi katalizatorami reakcji sulfonowania benzenu i jego homologów [pat. niem. 71566; Frdl. **3**, 19 (1893)].

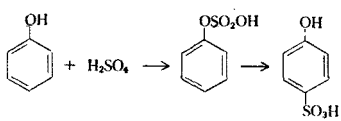
Związki aromatyczne jednopierścieniowe

Krystaliczny kwas benzenosulfonowy otrzymuje się najdogodniej wg H Meyera [Ann. **433**, 330 (1923)] przez ogrzewanie nadmiaru benzenu z kwasem siarkowym i usuwanie powstającej wody w postaci azeotropu. Do użytku laboratoryjnego nadaje się również sulfonowanie za pomocą trójtlenku siarki w ciekłym dwutlenku siarki. [L. Leiserson i inni, Ind. Eng. Chem. **40**, 508 (1948)]; wydajności są prawie teoretyczne. Jako rozpuszczalników trójtlenku siarki używa się również chloroformu [Kipping, J. Chem. Soc. **91**, 209, 717 (1907); **93**, 2090 (1908); **95**, 69, (1909); Wedekind, Schenk, Ber. **44**, 198 (1911); Pschorr, Klein, Ber. **34**, 4003 (1901); Worożcow, Anilinokrasoczn. Prom., **4**, 84 (1934); Chem. Abstr. **28**, 4652 (1934)] i chlorku etylenu [pat. niem. 647988; Chem. Abstr. **31**, 8074 (1937)]. Użycie kwasu siarkowego jako rozpuszczalnika SO_3 (oleum) powoduje tworzenie się produktów ubocznych.

Aminy aromatyczne sulfonuje się najdogodniej za pomocą metody „spiekania" [W. Huber, Helv. Chim. Acta, **15**, 1372 (1932)]; polega ona na ogrzewaniu możliwie czystego siarczanu aminy do temp. 170—220°. Lepszą wydajność produktu sulfonowania uzyskuje się przeprowadzając spiekanie pod zmniejszonym ciśnieniem albo też w obojętnym, wysokowrzącym rozpuszczalniku [Casper, Petzold, FIAT, Microfilm Reel N 87, Frames, 4648—60 (1933)], np. w chlorobenzenie, o-dwuchlorobenzenie lub o-chlorotoluenie. Podczas reakcji spiekania grupa sulfonowa umiejscawia się w położeniu para do grupy aminowej; jeśli położenie to jest zajęte, powstaje kwas o-aminosulfonowy. W pewnych przypadkach reakcja spiekania jest jedyną drogą prowadzącą do otrzymania pochodnej sulfonowej; na przykład bezpośrednie sulfonowanie kwasu antranilowego powoduje dekarboksylację, podczas gdy stapianie siarczanu tego związku daje z 98-proc. wydajnością kwas 2-amino-5-sulfobenzoesowy [E. Moser, pat. amer. 2353351 (1944)].

Fenol ulega bardzo łatwo sulfonowaniu; ogrzewany z równocząsteczkową ilością kwasu siarkowego do temp. 90—150° przechodzi w mieszaninę kwasów o- i p-fenolosulfonowych [A. Kekulè, Ber. **2**, 330 (1869); Post. Ann. **205**, 65 (1880)]. Prawdopodobnie tworzy się najpierw kwas

fenylosiarkowy, który pod wpływem ogrzewania przegrupowuje się w kwas fenolosulfonowy:



Wprowadzenie drugiej grupy sulfonowej do pierścienia benzenowego nie przedstawia większych trudności; kwas m-benzenodwusulfonowy otrzymuje się [N. Woluinkin, Ż. prikł. Chim. **9**, 885 (1936)] za pomocą sulfonowania benzenu 20—40-proc. oleum w temp. 160—209°. Mieszaninę kwasów m- i p-benzenosulfonowych można otrzymać dodając siarczanu rtęciowego do mieszaniny reagującej [R. Behrend, M. Mertelsmann, Ann. **378**, 352 (1911); G. Mohrmann, Ann. **410**, 373 (1915)].

Otrzymanie kwasu 1,3,5-benzenotrójsulfonowego wymaga zastosowania ostrzejszych warunków [15-proc. oleum, temp. 275°, siarczan rtęciowy jako katalizator; C. Suter, Harrington, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2575 (1937)]. Więcej niż trzech grup sulfonowych nie udało się wprowadzić do pierścienia benzenowego.

Kwas chlorosulfonowy użyty w ilościach równocząsteczkowych prowadzi do otrzymania kwasów jednosulfonowych

$$ArH + Cl \cdot SO_2 \cdot OH \longrightarrow Ar \cdot SO_2OH + HCl$$

Nadmiar odczynnika daje sulfochlorek [J. Stewart, J. Chem. Soc. **121**, 2556 (1922); Harding, J. Chem. Soc. **119**, 1261 (1921)].

$$Ar \cdot SO_2H + Cl \cdot SO_3H \longrightarrow Ar \cdot SO_2 \cdot Cl + H_2SO_4$$

Kwasu chlorosulfonowego używa się zwykle w nadmiarze; produktami reakcji są sulfochlorki.

Toluen z nadmiarem kwasu chlorosulfonowego w temp. niższej od pokojowej daje do 60% para- i 37% o-toluenosulfochlorku. W wyższych temperaturach powstaje głównie 2,4-dwusulfochlorek [Pollak i inni, Monatsh. **55**, 358 (1930)].

Sulfonowane w pierścieniu aromatycznym związki aryloalkilowe z długim łańcuchem bocznym mają wybitną zdolność obniżania napięcia powierzchniowego i zwróciły na siebie uwagę technologów. Szczególnie w ostatnich latach ukazuje się dużo prac poświęconych sulfonowaniu wspomnianych związków [J. Cukierwanik, A. Poletajew, Ż. prikł. Chim. **20**, 1199 (1947)]. Jako rozpuszczalników w reakcji sulfonowania aryloalkanów używa się ciekłego dwutlenku siarki, acetonitrylu, eteru.

Związki aromatyczne wielopierścieniowe

Kwasy naftalenosulfonowe są ważnymi produktami pośrednimi w technologii barwników. Reakcja sulfonowania naftalenu została wszechstronnie zbadana; nadal ukazują się liczne prace poświęcone tej reakcji [A. Spryskow, Z. obszcz. Chim. **16**, 1060 (1946); **17**, 1309, 591 (1947). **18**, 98, 749, 941 (1948); **21**, 2022 (1951); R. Lantz, Bull. soc. chim. **1947, 95.** J. Woroncow, Z. prikl. Chim. **20**, 464 (1947)].

Przebieg sulfonowania naftalenu zależy od temperatury i czasu; sulfonowanie kwasem siarkowym (100-proc.) w temp. 0—60° prowadzi wyłącznie do otrzymania α-izomeru [Fierz, Weissenbach, Helv. Chim. Acta, **3**. 312 (1920)]; natomiast w temp. 100° po 1444-godzinnym sulfonowaniu otrzymuje się 98% β-izomeru [A. Spryskow]. Sulfonowanie naftalenu za pomocą oleum prowadzi do otrzymania dwu- i trójsulfonowych pochodnych. Grupy sulfonowe w pochodnych wielopodstawionych (do naftalenu można wprowadzić najwyżej cztery grupy) z reguły nie wchodzą nigdy w położenie wzajemne orto, para lub peri (1.8). Kwasy naftalenosulfonowe, które daje się otrzymać przez bezpośrednie sulfonowanie, zestawiono w tablicy 8.

Wydajność izomerów powstających w reakcji sulfonowania naftyloamin i naftoli zależy w sposób decydujący, podobnie jak w przypadku naftalenu, od temperatury [J. Woroncow, Z. prikl. Chim. **20**, 464 (1947)]. Na przebieg sulfonowania naftalenu i jego pochodnych wpływa korzystnie fluorek boru [G. Hennion, C. Schmiddle, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2468 (1943)]. Wobec tego katalizatora reakcja zachodzi w niższej temperaturze i daje czystsze produkty.

Przebieg sulfonowania naftyloamin i naftoli zestawiono w tablicach 9, 10, 11, 12.

Sulfonowanie antracenu i fenantrenu zachodzi tak łatwo, że nawet łagodne środki sulfonujące prowadzą w niskich temperaturach do powstawania wielopodstawionych pochodnych sulfonowych.

W celu otrzymania kwasów jednosulfonowych przeprowadza się sulfonowanie (podczas chlorosulfonowania) w roztworze kwasu octowego lub czterochlorku węgla [Bayer Co. pat. niem. 251,695. Chem. Zentr. **1912**, II, 1413]. Zmniejszone ciśnienie wpływa również korzystnie na wydajność produktów jednosulfonowych [FIAT, Microfilm Reel C 28, Frames 882-4 (1938)]

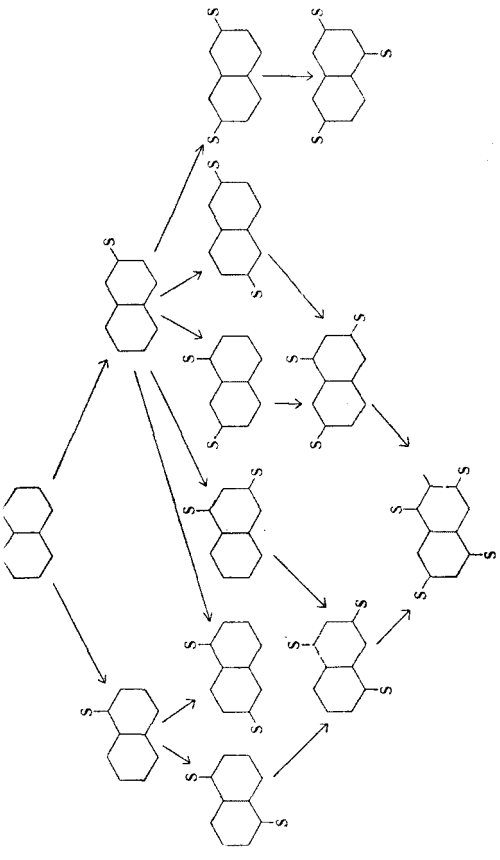
SULFONOWANIE ZWIĄZKÓW HETEROCYKLICZNYCH

Połączenia heterocykliczne typu furanu, pirolu, indolu, tiofenu ulegają zesmoleniu pod wpływem działania mocnych kwasów. Z tych względów kwas siarkowy nie nadaje się do sulfonowania wspomnianych związków;

Tablica 8

Sulfonowanie naftalenu

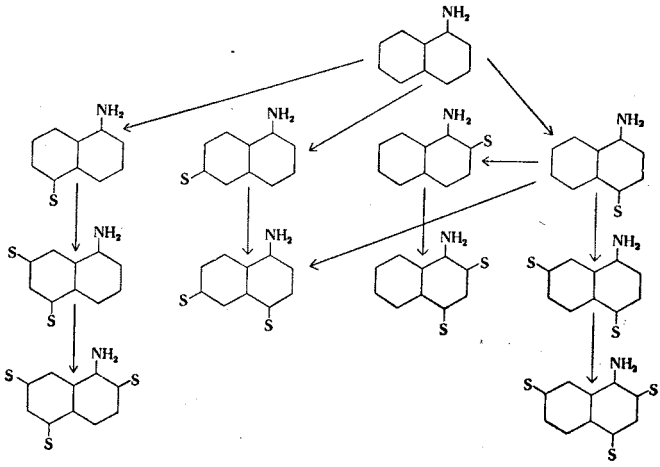
(Symbol „S" oznacza grupę sulfonową)



Tablica 9

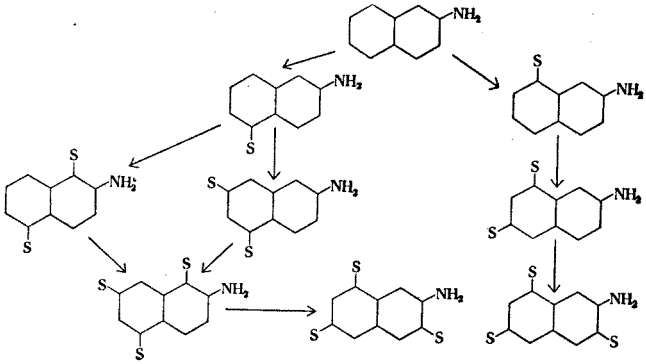
Sulfonowanie α-naftyloaminy

(Symbol „S" oznacza grupę sulfonową)



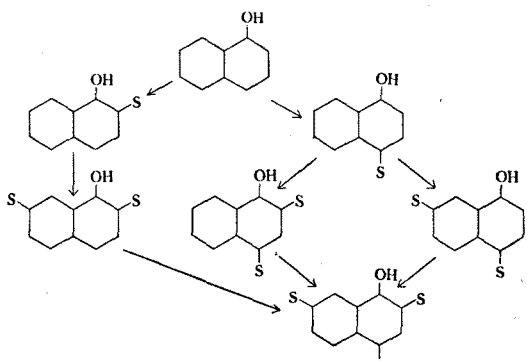
Tablica 10

Sulfonowanie β-naftyloaminy



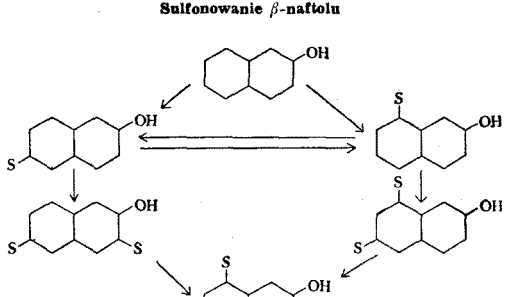
Tablica 11

Sulfonowanie α-naftoln



Tablica 12

Sulfonowanie β-naftolu



reakcję tę można jednak przeprowadzić łatwo za pomocą połączenia cząsteczkowego pirydyny z trójtlenkiem siarki [Tierentjew, Gołubiewa, Izw. Akad. Nauk. SSSR Otd. chim. Nauk **51**, 689 (1946); Tierentjew, Kazicyna, l. c. **51**, 603 (1946); Tierentjew, Kazicyna, l. c. **55**, 625 (1947); Tierentjew,

Szadkina, l. c. **55**, 227 (1947); Kazicyna, Wiestnik Uniw. Mosk. **1947**, N. 3, 109]. Wydajność i rodzaj poszczególnych produktów sulfonowania zależą od stosunków ilościowych związków reagujących; sulfonowanie przeprowadza się zazwyczaj w zatopionych rurach w temp. 80—140°, a jako rozpuszczalnika używa się 1,2-dwuchloroetanu. Wydajności wahają się od 70 do 90%.

SULFONOWANIE ALIFATYCZNYCH ZWIĄZKÓW NASYCONYCH

Sulfonowanie za pomocą odczynników zawierających trójtlenek siarki

Węglowodory parafinowe są odporne na działanie odczynników sulfonujących. Wyższe parafiny (począwszy od heksanu), a szczególnie izoparafiny, ogrzewane do wrzenia z 15-proc. oleum ulegają sulfonowaniu [R. Worstall. Am. Chem. J. **20**, 664 (1898); G. Burkhardt J. Chem. Soc, **1930**, 2387] i jednocześnie utlenieniu. Parafiny reagują również w fazie gazowej [M. Sveda, pat. amer. 2383752 (1945)] tworząc mieszaninę kwasów sulfonowych i ich bezwodników, sulfony i siarczany alkilowe.

Znacznie łatwiej i z lepszą wydajnością ulegają sulfonowaniu kwasy tłuszczowe, bezwodniki i ketony [J. Crowder, pat. amer. 2268443 (1942)]; reakcję prowadzi się w obecności amin trzeciorzędowych (0,01%). Niektóre z powstających tu związków są powierzchniowo-czynne i mają znaczenie użytkowe.

Sulfochlorowanie za pomocą chlorku sulfurylu lub mieszaniny dwutlenku siarki i chloru

$$RH + SO_2Cl_2 \longrightarrow R \cdot SO_2Cl + HCl \quad [1]$$

$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow R \cdot SO_2Cl + HCl \quad [2]$$

Węglowodory alifatyczne w obecności nadtlenków organicznych reagują z chlorkiem sulfurylu tworząc chlorki alkilowe [M. Kharasch, H. Brown, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2142 (1939); H. Schumacher, J. Stauff, Die Chemie, **55**, 341 (1942)].

$$RH + SO_2Cl_2 \longrightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

Jeśli jednak do mieszaniny chlorku sulfurylu i alkanu dodać pirydyny i stosować naświetlanie promieniami nadfiołkowymi, to tworzą się prawie wyłącznie [1] odpowiednie sulfochlorki [M. Kharasch i inni, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3089 (1939); **62**, 2393 (1940)]. Pochodne sulfochlorowe alkanów można również otrzymać naświetlając promieniami nadfiołkowymi równocząsteczkową mieszaninę alkanu, dwutlenku siarki i chloru w temperaturze pokojowej. Reakcja ta została odkryta przez C. F. Reeda w r. 1936 [pat. amer. 2046090] i zyskuje coraz to większe zainteresowanie w przemyśle [W. Lockwood, Chem. Inds. **62**, (5), 760 (1948)].

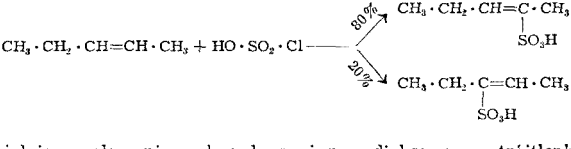
Reakcja Reeda daje się również przeprowadzić w ciemności wobec nadtlenków organicznych [H. Grubb, E. Tucker, pat. amer. 2374193 (1945); 2412679 (1946)]. Spośród dwóch konkurencyjnych reakcji sulfochlorowania i chlorowania nadtlenki organiczne i promienie nadfiołkowe przyśpieszają pierwszą, a tworzenie się pochodnych chlorowcowych jest nieznaczne [F. Asinger, W. Schmidt, F. Ebender, Ber. **75** B, 34,344 (1942)]. F. Asinger (l. c.) zbadał produkty sulfochlorowania otrzymane w reakcji Reeda z propanu, butanu i izobutanu w roztworze chloroformowym wobec promieni nadfiołkowych. Węglowodory normalne zależnie od stosunku ilościowego odczynnika tworzą jedno- i dwusulfochlorki; z izobutanu natomiast otrzymuje się jedynie pierwszorzędowe jednosulfochlorki $(CH_3)_2CHCH_2SO_2Cl$. Wyniki tych spostrzeżeń przedstawia następujące zestawienie:

Alkan	Stosunki objętościowe alkan : SO_2 : Cl_2	Jednosulfochlorek %	Dwusulfochlorek %	Chlorosulfochlorek %
Butan	2,5 : 1,1 : 1	85	10—13	3—5
	0,55 : 1,1 : 1	10	85—90	3—5
izo-Butan	We wszelkich stosunkach	75		

SULFONOWANIE ALIFATYCZNYCH ZWIĄZKÓW NIENASYCONYCH

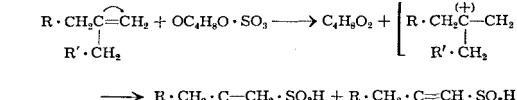
W zależności od warunków, w których przeprowadza się reakcję, następuje przyłączenie do podwójnego wiązania albo też podstawienie; to ostatnie jest właściwym sulfonowaniem.

Wyższe olefiny pod wpływem działania kwasu chlorosulfonowego w temp. ok. 0° tworzą kwasy alkenosulfonowe. Na przykład penten-2 w roztworze chloroformowym w temp. od 0 do 5° z kwasem chlorosulfonowym daje mieszaninę kwasów penteno-2-sulfonowych-2 i penteno-2 sulfonowych-3 [S. Miron, G. Richter, J. Am. Chem. Soc. **71**, 453 (1949)].

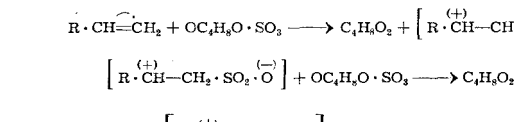


Działając połączeniem koordynacyjnym dioksanu z trójtlenkiem siarki na olefiny α-rozgałęzione otrzymuje się α, β- i β, γ-nienasycone

kwasy sulfonowe [C. Suter i inni, J. Am. Chem. Soc. **63**, 978 (1941); **65**, 507 (1943); **66**, 1105, (1944); **67**, 827 (1945); **68**, 139 (1946)]



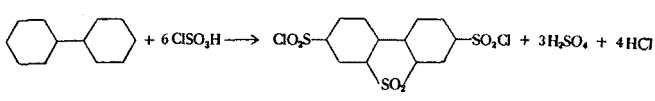
Analogiczna reakcja z nierozgałęzionymi olefinami prowadzi do otrzymania bezwodników alkiloetionowych [C. Suter, l. c.]



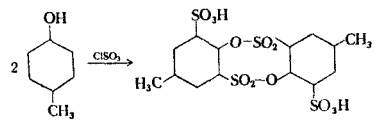
Produkty uboczne reakcji sulfonowania

Sulfonowanie węglowodorów alifatycznych przeprowadza się zwykle za pomocą trójtlenku siarki. W warunkach tych obok kwasów sulfonowych tworzą się dość duże ilości produktów utlenienia, głównie siarczany kwasów hydroksysulfonowych [Burkhardt, J. Chem. Soc. **1930**, 2387].

Najczęstszą reakcją uboczną zachodzącą podczas sulfonowania związków aromatycznych jest tworzenie się sulfonów Ar_2SO_2. Tworzą się one wówczas, gdy stosowany jest odczynnik bardziej aktywny (np. trójtlenek siarki, kwas chlorosulfonowy), a ilość jego jest niedostateczna. Tworzenie się sulfonów jest procesem odwracalnym; wobec nadmiaru kwasu siarkowego przechodzą one w kwasy sulfonowe [Gerlcke, Ann. **100**. 207 (1856)]. Charakterystycznym zjawiskiem jest tworzenie się sulfonów cyklicznych w szeregu dwufenylu [Courtot, Lin, Bull. soc. chim. [4] **49**, 1047 (1931)]



Fenole w analogicznych warunkach tworzą tak zwane sulfonylidy



Związki aromatyczne posiadające w pierścieniu benzenowym grupy alkilowe i chlorowce ulegają pod wpływem sulfonowania przekształceniom i dysmutacji; proces ten nosi nazwę reakcji Jacobsena [Herzig, Ber. **14**, 1205 (1881); O. Jacobsen, Ber. **19**, 1209 (1886); L. Smith, Organic Reactions I 1942, 370]; szczególnie łatwo ulegają przekształceniu jodopochodne [Huntress, Carten, J. Am. Chem. Soc. **62**, 511, (1940)].

WYDZIELANIE WOLNYCH KWASÓW SULFONOWYCH

Kwasy sulfonowe są cieczami lub ciałami stałymi w dużym stopniu **higroskopijnymi** i bardzo łatwo rozpuszczalnymi w wodzie. Z rozpuszczalników wodnych krystalizują często w postaci hydratów.

Niekiedy udaje się wydzielić kwasy sulfonowe z roztworu wodnego przez dodanie mocnego kwasu solnego. Najczęściej jednak wydziela się kwasy sulfonowe w postaci soli sodowych, wapniowych, barowych lub ołowiawych.

Wysalanie chlorkiem sodowym polega na przesunięciu równowagi reakcji z lewej strony ku prawej.

$$Ar \cdot SO_3H + NaCl \rightleftarrows Ar \cdot SO_3Na + HCl$$

Sole sodowe kwasów sulfonowych oczyszcza się od domieszek chlorku sodowego przez krystalizację z alkoholu bezwodnego.

Do rozdzielania mieszaniny kwasów sulfonowych przez krystalizację frakcyjną z etanolu najlepiej nadają się sole barowe i ołowiawe. Z soli ołowiawych otrzymuje się wolne kwasy sulfonowe przez nasycenie siarkowodorem roztworu wodnego soli i odparowanie przesączonego roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem do sucha.

Do identyfikacji kwasów sulfonowych szczególnie nadają się ich sole z p-toluidyną [Joffe. Ż. obszcz. Chim. **3**, 448 (1933); Chem. Abstr. **28**, 1694 (1934); Dermer, J. Org. Chem. **7**, 581 (1942)]; sole te mają dużą zdolność do krystalizacji i odznaczają się charakterystyczną temperaturą topnienia.

41. KWAS BENZENOSULFONOWY

(sól sodowa)

Opracowała N. Porowska

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$$

$$C_6H_5 \cdot SO_3H + NaCl \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_3Na + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen	39 g	Kolba kulista	250 ml
Oleum 7—8-proc.	150 g	Zlewka	800 ml
Kwaśny węglan sodowy	40 g	Kolba stożkowa	750 ml
Chlorek sodowy	100 g	Lejek sitowy	
Węgiel aktywny	1 g	Lejek zwykły	
		Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Kolba ssawkowa	

Do kolby kulistej poj. 250 ml, w której znajduje się 150 g 7—8-proc. oleum, wprowadza się małymi porcjami (po ok. 3 ml) 39 g (0,5 mola) suchego benzenu nie zawierającego tiofenu. Każdą następną porcję benzenu dodaje się po starannym wymieszaniu i po stwierdzeniu, że poprzednia porcja rozpuściła się całkowicie w oleum. W początkowym okresie reakcji konieczne jest chłodzenie mieszaniny reakcyjnej przez zanurzenie kolby w naczyniu z zimną wodą, tak aby temperatura utrzymywała się w granicach 40—50°. Czas trwania reakcji wynosi 15—20 min. Po ukończeniu reakcji mieszaninę należy ochłodzić do temperatury pokojowej i stale mieszając wlać do ok. 400 ml zimnej wody. Roztwór rozgrzewa się silnie. Po ochłodzeniu krystalizuje powstały w reakcji ubocznej dwufenylosulfon $(C_6H_5)_2SO_2$, który należy odsączyć. Do przesączu wsypuje się ostrożnie 40 g kwaśnego węglanu sodowego i następnie 100 g chlorku sodowego. Roztwór ogrzewa się do wrzenia w ciągu 2 min. z niewielką ilością węgla aktywnego i następnie sączy się przez fałdowany sączek na ogrzewanym lejku. Z przesączu wypada natychmiast sól sodowa kwasu benzenosulfonowego. Osad sączy się na lejku sitowym, przemywa ok. 70 ml nasyc. roztworu chlorku sodowego i w końcu niewielką ilością alkoholu etylowego. Osad suszy się w suszarce w temp. 120—130°.

Wydajność: 82—86 g (90—95% wyd. teor.). Surowa sól kwasu benzenosulfonowego zawiera nieco chlorku sodowego, można ją oczyścić przez krystalizację z alkoholu etylowego używając 18 g alkoholu na 1 g soli.

Metody otrzymywania

Kwas benzenosulfonowy można otrzymać przez długotrwałe wytrząsanie benzenu z 98-proc. kwasem siarkowym [T. Mazoński i E. Sucharda. Przemysł Chem. **18**, 478 (1934); I. Tanasescu i M. Macarovici, Bull. soc. chim. [5] **5**, 1126 (1938)].

Kwas benzenosulfonowy otrzymuje się na skalę techniczną przez sulfonowanie benzenu w fazie gazowej [pat. am. 2379 585].

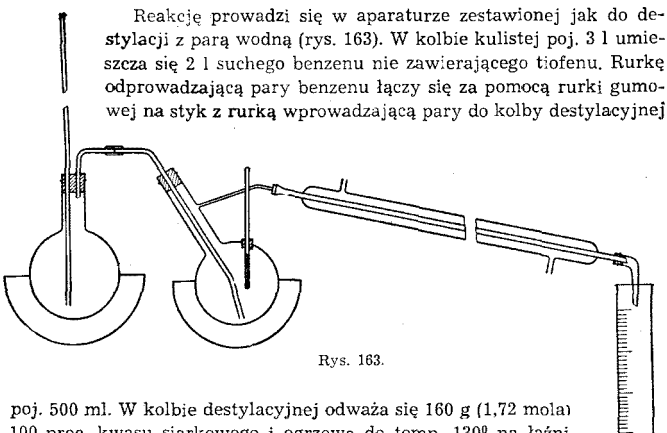
42. DWUFENYLOSULFON

Opracowała Z. Skrowaczewska

$$C_6H_6 + HOSO_3H \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$$
$$C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen bezw. nie zawierający tiofenu (ok. 3,5 l)	ok. 3100 g	Kolba kulista	3 l
Kwas siarkowy 100-proc.	160 g	Kolba destylacyjna	500 ml
Alkohol metylowy	ok. 650 ml	Chłodnica Liebiga	
Węgiel aktywny		Cylinder miarowy	1 l
		Kolba kulista	1 l
		Zlewka	1 l
		Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Lejek sitowy ok. 12 cm	
		Kolba ssawkowa	1 l
		Kolba stożkowa	1 l

Reakcję prowadzi się w aparaturze zestawionej jak do destylacji z parą wodną (rys. 163). W kolbie kulistej poj. 3 l umieszcza się 2 l suchego benzenu nie zawierającego tiofenu. Rurkę odprowadzającą pary benzenu łączy się za pomocą rurki gumowej na styk z rurką wprowadzającą pary do kolby destylacyjnej



Rys. 163.

poj. 500 ml. W kolbie destylacyjnej odważa się 160 g (1,72 mola) 100-proc. kwasu siarkowego i ogrzewa do temp. 130° na łaźni olejowej. Do ogrzanego kwasu wprowadza się pary wrzącego benzenu. Kolbę z benzenem ogrzewa się na łaźni olejowej. W celu zapobieżenia kondensacji otwory obu kolb oraz rurki odprowadzająca i wprowadzająca pary benzenu są izolowane sznurem azbestowym. Pary, które uchodzą z mieszaniny reakcyjnej, składają się z benzenu i wody.

Po 20 min. wprowadzania par benzenu temperaturę roztworu w kolbie reakcyjnej podnosi się do 180° (termometr zanurzony w cieczy), a po 2 godz. do 205—215°. Ciecz w kolbie reakcyjnej szybko ciemnieje i w ciągu pierwszych godzin woda dość szybko oddestylowuje. Reakcja trwa ok. 10—12 godz. (*1*) i wymaga przedestylowania ok. 3,5 l benzenu (*2*). Reakcję przerywa się, gdy destylat jest już prawie przezroczysty, a ilość wody w destylacie wynosi ok. 60—64 ml.

Gdy temperatura w mieszaninie poreakcyjnej spadnie do 30—40°, zawartość kolby destylacyjnej wlewa się do zlewki z wodą, poj. 1 l mieszając pręcikiem. Wytworzony dwufenylosulfon wydziela się w postaci szarego, krystalicznego osadu. Po kilku godzinach odsącza się go na lejku sitowym, przemywa gorącą wodą i suszy na bibule na powietrzu.

Wydajność (*3*) surowego produktu: 145—165 g (40—46% wyd. teor. w stosunku do kwasu siarkowego). Surowy produkt topi się w temp. ok. 104—116° (*4*).

W celu oczyszczenia surowy dwufenylosulfon (150 g) rozpuszcza się na gorąco w kolbie kulistej pod chłodnicą zwrotną w 650 ml metanolu, dodaje niewielką ilość węgla aktywnego i ogrzewa do wrzenia przez kilkanaście minut. Gorący roztwór sączy się przez ogrzewany lejek do kolby i pozostawia do krystalizacji. Wydzielone kryształy zbiera się na lejku sitowym, odciska, przemywa małą ilością metanolu i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok.65 g pierwszej frakcji kryształów o *tt.* 128—129°. Z zagęszczonego ługu pokrystalicznego wydziela się drugą frakcję o temperaturze topnienia niższej o kilka stopni.

Dwufenylosulfon tworzy bezbarwne blaszki o *tt.* 128—129°, dość dobrze rozpuszczalne w metanolu i etanolu, trudniej w benzenie, bardzo trudno we wrzącej wodzie.

Uwagi

1. Czas prowadzenia doświadczenia zależy od szybkości, z jaką oddestyluje benzen. Istotnym sprawdzianem postępu reakcji jest ilość wody oddzielającej się w destylacie od benzenu.

2. Po oddestylowaniu prawie całej ilości benzenu z kolby kulistej reakcję należy przerwać i wprowadzić do kolby resztę benzenu (1,5 l).

3. Wydajność można powiększyć do 60% prowadząc reakcję ok. 40 godz. Ponieważ jednak kwas siarkowy jest bardzo tanim odczynnikiem, więc się to nie opłaca. Pozostała część kwasu siarkowego tworzy kwas benzenosulfonowy, który można wydzielić przez zagęszczenie przesączu po dwufenylosulfonie na łaźni wodnej i usunięcie resztek wody przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem (do temp. 100—110°). Kwasu tego można użyć zamiast kwasu siarkowego do otrzymywania następnej porcji dwufenylosulfonu.

4. Dwufenylosulfon o tym stopniu czystości nadaje się dobrze jako rozpuszczalnik kwaśnych siarczanów amin w reakcji spiekania ich na kwasy aminosulfonowe.

Metody otrzymywania

Dwufenylosulfon otrzymuje się z benzenu i kwasu siarkowego [Fouque, Lacroix, Bull. soc. chim. [4] **33**, 180 (1923] lub z kwasu benzenosulfonowego i benzenu [Meyer, Ann. **433**, 338 (1923)]. Z nowszych metod otrzymywania dwufenylosulfonu należy wymienić sposób oparty na reakcji węglowodorów aromatycznych i 100-proc. kwasu siarkowego w fazie gazowej w temp. 150—200° [pat. am. 2000061; Chem. Zentr. **1935**, II, 3979].

43. KWAS BENZENODWUSULFONOWY-1,3

(sól sodowa)

Opracowała N. Porowska

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$$

$$C_6H_5 \cdot SO_3H + SO_3 \longrightarrow m\text{-}C_6H_4(SO_3H)_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen	78 g	Kolba do sulfonowania (lub kolba kulista z szeroką szyją)	1 l
Oleum 20-proc.	250 g	Mieszadło mechaniczne	
Oleum 66-proc.	200 g	Wkraplacz	
Kreda	400 g	Zlewka	3 l
Węglan sodowy	100 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Parownica	
		Łaźnia wodna	

Do 78 g (1 mol) benzenu wkrapla się, stale mieszając, w ciągu ok. 2 godz., 250 g 20-proc. oleum tak chłodząc, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 45°. Następnie wkrapla się w ciągu 2 godz. 200 g 66-proc. oleum w temp. ok. 70°. Dla zakończenia reakcji ogrzewa się mieszaninę w temp. 90° w ciągu 1 godz. Mieszaninę reakcyjną studzi się do temperatury pokojowej i wlewa do ok. 2 l wody; roztwór ogrzewa się do wrzenia i zadaje 400 g kredy. Wytrącony osad odsącza się na lejku sitowym i przemywa kilkoma porcjami gorącej wody.

Połączone przesącze ogrzewa się i alkalizuje ok. 100 g węglanu sodowego do odczynu zasadowego wobec papierka fenoloftaleinowego. Mieszaninę studzi się do temperatury pokojowej, a wytrącony osad węglanu wapniowego sączy się na lejku sitowym i przemywa wodą. Przesącz odparowuje się do sucha na łaźni wodnej i następnie suszy w temp. 130—140°.

Wydajność: ok. 250 g (90% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Kwas benzeno-1,3-dwusulfonowy otrzymuje się z benzenu w reakcji kolejno z 20-proc. i 66-proc. oleum [H. E. Fierz-Dawid i G. Stamm, Helv. Chim. Acta **XXV**, II, 368 (1942)].

44. KWAS β-NAFTALENOSULFONOWY

(sól sodowa)

Opracowała H. Niebojewska

$$C_{10}H_8 + H_2SO_4 \longrightarrow \beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot SO_3H + H_2O$$

$$2C_{10}H_7 \cdot SO_3H + CaO \longrightarrow \beta\text{-}(C_{10}H_7SO_3)_2Ca + H_2O$$

$$(C_{10}H_7SO_3)_2Ca + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,\beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot SO_3Na + CaCO_3\,(\downarrow)$$

Odczynniki		Aparatura	
Naftalen	50 g	Kolba kulista	500 ml
Kwas siarkowy stęż.	60 g	Parownica	1,5 l
Tlenek wapniowy	70 g	Zlewka	1 l
Węglan sodowy	50 g	Łaźnia olejowa	
		Talerz porcelanowy niepolewany	

W otwartej kolbie kulistej poj. 500 ml miesza się 50 g (0,4 mola) dokładnie sproszkowanego naftalenu i 60 g (ok. 0,6 mola) stęż. kwasu siarkowego i ogrzewa w ciągu 4 godz. na łaźni olejowej w temp. 170—180°. Następnie ostudzoną mieszaninę powoli przelewa się (mieszając) do 1 l zimnej wody. Odsącza się nie zmieniony naftalen albo, jeżeli sączenie odbywa się zbyt wolno, oddziela się roztwór przez dekantację. Oddzielony roztwór kwasu β-naftalenosulfonowego (*1*) ogrzewa się na dużej parownicy i w temperaturze wrzenia zobojętnia się go papką otrzymaną przez roztarcie 70 g tlenku wapniowego z wodą (*2*). Gorącą mieszaninę sączy się przez płótno i przemywa osad kilkakrotnie gorącą wodą. Jeżeli przesącz jest mętny, sączy się go przez bibułę. Otrzymany rozc. roztwór soli wapniowej kwasu β-naftalenosulfonowego (*3*) odparowuje się z parownicy aż do chwili, gdy próbka cieczy zaczyna krystalizować na bagietce. Wtedy pozostawia się na noc do wykrystalizowania. Odsączoną sól wapniową przemywa się niewielką ilością wody i suszy na talerzu porowatym.

Następnie otrzymaną sól rozpuszcza się w gorącej wodzie i zadaje nasyc. roztworem węglanu sodowego do odczynu zasadowego wobec papierka lakmusowego. Ostudzoną mieszaninę sączy się w celu oddzielenia od strąconego węglanu wapniowego. Przesącz odparowuje się na parownicy aż do wytrącenia pierwszych kryształów. Krystalizacja całkowita trwa kilkanaście godzin. Drugą frakcję kryształów można otrzymać stężając ług pokrystaliczny przez dalsze odparowanie. Obie frakcje kryształów należy suszyć w parownicy na łaźni wodnej.

Wydajność: ok. 60 g (66% wyd. teor.).

β-Naftalenosulfonian sodowy otrzymuje się w postaci drobnych szklistych blaszek. W mieszaninie z izomerem krystalizuje on w postaci bardzo drobnych, połyskujących blaszek; rozpuszcza się w wodzie w stosunku 100 : 6.

Uwagi

1. Wolny bezw. kwas β-naftalenosulfonowy (*tt.* 91°) jest substancją silnie higroskopijną, na powietrzu chciwie łączy się z wodą, pęcznieje i przechodzi w krystaliczny proszek trójwodzianu o *tt.* 83°. Dlatego poprzestaje się na ogół na wytworzeniu soli sodowej, która jest związkiem **trwałym i może być** użyta do dalszej przeróbki. Otrzymanie wolnego **kwasu z soli sodowej** przedstawia znaczne trudności wynikające z jego **własności.**

2. Przeprowadzenie kwasu β-naftalenosulfonowego w sól wapniową **ma** na celu oddzielenie go od nadmiaru kwasu siarkowego. Sole wapniowe kwasów sulfonowych są znacznie łatwiej rozpuszczalne niż siarczan wapniowy.

3. Oddzielenie domieszki izomeru α oparte jest na różnicy rozpuszczalności soli wapniowych obu kwasów. Sól β-kwasu rozpuszcza się trudniej, to znaczy wcześniej wypada z roztworu jako osad.

Metody otrzymywania

Metoda podana jest metodą Merza i Weitha, do której wprowadzono **małe** zmiany [Ber. **3**, 196 (1871)].

Wolny kwas β-naftalenosulfonowy można otrzymać z naftalenu wg metody O. N. Witta [Ber. 48, 751 (1915)] i z estrów powstałych z naftalenosulfochlorku podczas ogrzewania go w wysokiej temperaturze w zatopionej rurze z alkoholem etylowym lub metylowym [Kraft, Roos, Ber. **26**, 2823 (1893)].

45. KWAS SULFANILOWY

Opracowała J. Smolińska

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_3H_2NH_2 \cdot H_2SO_4$$

$$C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow HO_3S-C_6H_4-NH_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas siarkowy stęż.	50 g	Kolba kulista	250 ml
Anilina (patrz **184** i **185**)	15,5 g	Zlewka	250 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolby stożkowe	
		Łaźnia olejowa	

Do suchej kolby kulistej poj. 250 ml wprowadza się 50 g (0,5 mola) stęż. kwasu siarkowego i stopniowo wlewa małymi porcjami 15,5 g (0,167 mola) świeżo przedestylowanej aniliny. Kolbę z wytworzonym siarczanem aniliny ogrzewa się przez 5 godz. na łaźni olejowej w temp. 185° (w celu sprawdzenia, czy siarczan przeszedł w kwas sulfanilowy, małą próbkę zadaje się roztworem NaOH; brak zapachu aniliny dowodzi, że reakcja jest zakończona).

Po oziębieniu zawartość kolby wlewa się do zlewki zawierającej 100 ml wody. Kwas sulfanilowy wytrąca się w postaci bezbarwnego osadu, który po oziębieniu odsącza się na lejku sitowym.

Wydajność: 16,5 g surowego kwasu sulfanilowego, a po przekrystalizowaniu z wody 15,5 g (47% wyd. teor.).

Jeżeli produkt surowy nie jest bezbarwny, należy go podczas krystalizacji zagotować z węglem aktywnym.

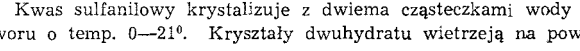
Kwas sulfanilowy krystalizuje z dwiema cząsteczkami wody z roztworu o temp. 0—21°. Kryształy dwuhydratu wietrzeją na powietrzu.

Metody otrzymywania

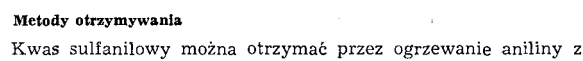
Kwas sulfanilowy można otrzymać przez ogrzewanie aniliny z kwasem siarkowym [Schmitt, Ann, **120**, 132 (1861)], z aniliny przez ogrzewanie z kwaśnym siarczanem potasowym do temp. 200—240° [C. A. Bischoff, Ber. **23**, 1912 (1890)] oraz z aniliny przez ogrzewanie z dwiema częściami dymiącego kwasu siarkowego [Buckton, A. W. Hofmann, Ann. **100**, 163 (1856)].

46. KWAS ORTANILOWY
(kwas 2-aminobenzenosulfonowy)

Opracował M. Russocki



$$C_6H_5 \cdot NH_2 + HSO_3Cl \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H + HCl$$



$$C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H \rightleftarrows o\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \ (I)$$

Odczynniki

Anilina (w miarę możności o *tk.* — 6°)	9,3 g
Kwas chlorosulfonowy 98—100 proc. (d=1,79)	12 g
Czterochloroetan suchy (*tw.* 145°)	50 g
Wodorotlenek sodowy	5 g
Kwas solny stęż.	25 g

Aparatura

Kolba destylacyjna z długą szyją	100 ml
Kolba do sulfonowania z trzema szyjami	100 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Termometr (z zanurzeniem 15 cm)	
Wkraplacz lub biureta	20 ml
Chłodnica zwrotna krótka	
Łaźnia olejowa lub piaskowa	
Kolba ssawkowa	250 ml
Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	

Chłodnica Liebiga dług. 60 cm	
Kolba kulista	500 ml
Rozdzielacz	500 ml
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Zlewka	100 ml
Lejek sitowy ∅ 5 cm	

Zestawia się szczelną aparaturę do sulfonowania, złożoną z kolby do sulfonowania poj. 100 ml z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i wkraplacz oraz w krótką chłodnicę zwrotną połączoną rurką gumową z przyrządem do pochłaniania chlorowodoru.

W kolbie do sulfonowania odważa się 40 g czterochloroetanu (osuszonego przez destylację) o *tw.* nie niższej niż 145° *(2)* i 9,3 g (0,1 mola) aniliny; po uruchomieniu mieszadła wkrapla się z biurety 6,7 ml (12 g) kwasu chlorosulfonowego rozcieńczonego 10 g czterochloroetanu. Temperatura podnosi się samorzutnie. Szybkość wkraplania reguluje się tak, aby kolba nie parzyła ręki *(3)*.

Podczas wkraplania krystalizuje trudno rozpuszczalny w czterochloroetanie chlorosulfonian aniliny; po wkropleniu połowy kwasu ciecz wskutek tego gęstnieje.

Po wkropleniu całego kwasu wkraplacz wymienia się na termometr i ogrzewa kolbę na łaźni olejowej. Zwykle w temp. ok. 80° zaczyna się żywe wydzielanie chlorowodoru. Ogrzewanie należy uregulować w ten sposób, żeby wydzielanie gazu było spokojne. W miarę jak wydzielanie chlorowodoru zmniejsza się, podnosi się stopniowo temp. do ok. 120°; w tej temperaturze zwykle chlorowodór przestaje się wydzielać. Wtedy ogrzewa się ostrożnie roztwór do wrzenia i osiąga temp. ok. 147—148°; utrzymując ją miesza się zawartość kolby w ciągu 5—6 godz., po czym przelewa ją do kolby kulistej poj. 500 ml spłukując gorącą wodą przylegający do ścian żywicowaty produkt reakcji (wody należy użyć w takiej ilości, aby kolba destylacyjna była napełniona najwyżej do połowy) i oddestylowuje się czterochloroetan z parą wodną. Destyluje się tak długo, aż z chłodnicy zacznie spływać czysta woda. Destylat przelewa się do rozdzielacza i oddziela dolną warstwę czterochloroetanu.

Przy dokładnym przeprowadzeniu procesu powinno się odzyskać 40—45 g czterochloroetanu. Do kolby dodaje się wstrząsając ok. 5 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w małej ilości wody aż do osiągnięcia czerwonego zabarwienia wobec papierka fenoloftaleinowego. Zawiesina sulfokwasu rozpuszcza się, wytrąca się natomiast — w postaci oleju — anilina, powstała przez hydrolizę kwasu sulfaminowego *(4)*. Zawartość kolby destyluje się ponownie z parą wodną tak długo, aż próbka desty-

latu spływającego z chłodnicy przestanie się zabarwiać na kolor fioletowy od dodatku roztworu podchlorynu wapniowego (5).

Alkaliczną pozostałość po destylacji sączy się, zagęszcza do objętości 25 ml, zakwasza kwasem solnym na gorąco, mieszając do uzyskania odczynu kwaśnego wobec papierka kongo i pozostawia do ostygnięcia. Wydzielone kryształy kwasu ortanilowego sączy się i przemywa na lejku sitowym kilku mililitrami zimnej wody destylowanej. Produkt suszy się w suszarce w temp. 120°.

Wydajność (6): ok. 12 g, (ok. 70% wyd. teor.).

Kwas ortanilowy można oczyścić przez krystalizację z wody, podobnie jak kwas sulfanilowy.

Uwagi

1. Przez bezpośrednie sulfonowanie aniliny kwasem siarkowym wprowadza się grupę sulfonową w położenie para. Pochodną orto otrzymuje się przez sulfonowanie kwasem chlorosulfonowym w rozpuszczalniku organicznym. Reakcja przebiega w dwóch stadiach. Najpierw powstaje kwas sulfaminowy nietrwały w kwaśnych roztworach wodnych (rozpada się na anilinę i kwas siarkowy). Podczas ogrzewania w rozpuszczalnikach organicznych w temp. ponad 140° kwas sulfaminowy izomeryzuje się na kwas o-aminobenzenosulfonowy, przy czym powstaje nieco izomerów. Stopień izomeryzacji zależy od temperatury.

2. Handlowy czterochloroetan bywa wilgotny i zanieczyszczony trójchloroetylenem, dlatego ma niską temperaturę wrzenia i rozkłada kwas chlorosulfonowy. Czterochloroetan oczyszcza się przez destylację. Destyluje się go tak długo, aż destylat będzie przezroczysty i osiągnie *tw.* 145°. Pozostałości używa się jako rozpuszczalnika do sulfonowania.

3. Temperatura nie powinna przekraczać 60°.

4. Jeśli objętość roztworu jest zbyt duża, anilina może się nie wydzielić, gdyż jej rozpuszczalność w wodzie wynosi ok. 3%.

5. Wapno chlorowane wytrząsa się z dz.esięciokrotną ilością wody, sączy się lub dekantuje po odstaniu i przezroczysty roztwór używa się jako odczynnik.

6. Wydajność zależy od temperatury sulfonowania, a więc od temperatury wrzenia rozpuszczalnika.

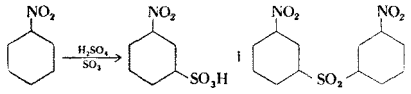
Metody otrzymywania

Kwas ortanilowy można otrzymać przez działanie kwasu siarkowego na kwas sulfaminowy w roztworze kwasu octowego [Bamberger, Kunz, Ber. **30**, 2276 (1897); pat. niem. 281176; 392460] oraz przez redukcję kwasu 2-nitrobenzenosulfonowego za pomocą chlorku cynawego i kwasu solnego [Goldschmidt, Z. physik. Chem. 56, 1, 5, 6, 10, 40 (1906)].

47. KWAS METANILOWY

(kwas 3-aminobenzenosulfonowy)

Opracował M. Russocki



$$m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \xrightarrow{Fe + H_2O} m\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + Fe_2O_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen (patrz 21) bezw.	123 g	Kolba z trzema szyjami do sulfonowania	500 ml
Oleum 25-proc.	350 g	2 termometry (z zanurzeniem 15 cm)	
Sól	500 g	Wkraplacz	150 ml
Opiłki żeliwne	200 g	Zlewka	1 l
Węglan sodowy	50 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Kwas solny stęż.	100 g	Kolba ssawkowa	2 l
Węgiel aktywny	20 g	Lejek sitowy ϕ 15 cm	
		Prasa śrubowa	
		Kociołek żeliwny lub miedziany z płaskim dnem i rurką do termometru	1—1,5 l
		Parownica porcelanowa ϕ 20 cm	

A. Kwas m-nitrobenzenosulfonowy

W kolbie do sulfonowania z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz, odważa się 350 g 25-proc. oleum (*1*), następnie kolbę zanurza się w łaźni z 25-proc. roztworem soli (*2*), uruchamia mieszadło mechaniczne i wkrapla 123 g (1 mol) nitrobenzenu w ciągu 10—15 min. Ciecz lekko się rozgrzewa. Po wkropleniu nitrobenzenu łaźnię ogrzewa się stopniowo palnikiem do wrzenia i zawartość kolby miesza w temp. 105—110° tak długo, aż zniknie nitrobenzen (kropla roztworu w kilku mililitrach wody nie powinna dawać zmętnienia i zapachu nitrobenzenu). Sulfonowanie trwa 1—2 godz. W razie przedłużania się okresu trwania reakcji można dodać jeszcze 50 g oleum. Po ukończeniu sulfonowania oziębioną zawartość kolby wylewa się ostrożnie cienkim strumieniem — silnie mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego — do zlewki zawierającej 200 g wody i 300 g drobno potłuczonego lodu. Następnie do roztworu wsypuje się małymi porcjami 200 g soli kuchennej. Sól sodowa kwasu sulfonowego krystalizuje stopniowo w miarę dosypywania soli, co trwa ok. 2—4 godz. Roztwór należy mie-

szać jeszcze w ciągu kilku godzin (3). Następnego dnia odsącza się wydzielony produkt na lejku sitowym, dobrze osusza ubijając osad łopatką, a następnie wytworzony „placek" zawija się w płótno i wyciska powoli w prasie śrubowej usuwając jak najdokładniej kwaśny ług pokrystaliczny.

Otrzymuje się ok. 300 g pasty, którą dzieli się na dwie części; jedną oczyszcza się przez krystalizację w celu otrzymania czystego m-nitrobenzenosulfonianu sodowego; drugą przerabia się bezpośrednio na kwas metanilowy.

Około 150 g wyciśniętej i rozdrobnionej pasty zalewa się w zlewce poj. 1 l 350 g wody i mieszając ogrzewa do wrzenia.

Produkt rozpuszcza się; pozostaje niewielka ilość nierozpuszczalnego sulfonu. Roztwór zobojętnia się węglanem sodowym wobec papierka lakmusowego, dodaje 10 g węgla aktywnego i sączy na gorąco pod zmniejszonym ciśnieniem. Po oziębieniu roztworu krystalizuje bezbarwny m-nitrobenzenosulfonian sodowy; kryształy odsącza się, przemywa niewielką ilością wody, wyciska łopatką i suszy w temp. 50°. Z przesączu można wysolić resztę produktu dodając 30 g soli na każde 100 ml roztworu.

B. Kwas metanilowy

Do kociołka redukcyjnego poj. 1—1,5 l wsypuje się 200 g opiłek żeliwnych, wlewa 500 ml wody i uruchamia mieszadło (4). Do reduktora wlewa się 10 g 10-proc. kwasu siarkowego i ogrzewa zawartość do wrzenia. Kroplę roztworu nabraną szybkim ruchem na drut puszcza się na bibułę. Powstaje bezbarwna plama; umieszczona obok niej kropla 10-proc. roztworu siarczku sodowego powinna dać na granicy zetknięcia się roztworów ciemnopopielatą smugę. Do wrzącego roztworu wsypuje się małymi porcjami drobno pokruszoną pastę w ciągu ok. 1 godz. Termometr powinien stale wskazywać temp. 98—100°; z otworu w pokrywie powinna uchodzić para, co jest dowodem, że ciecz wrze. Od czasu do czasu uzupełnia się wyparowaną wodę, tak aby utrzymać stały poziom cieczy (5). Opisaną próbę z roztworem siarczku sodowego powtarza się co 10—15 min. obserwując barwę plamy na bibule i barwę smugi z siarczkiem. Plama powinna być bezbarwna, lecz pod koniec operacji może stopniowo przybierać odcień lekkobrunatnawy, a smuga z siarczkiem w miarę wprowadzania kwaśnej pasty staje się coraz intensywniejsza. Jeśli plama na bibule jest żółta lub brunatna, należy przerwać dodawanie nitrozwiązku i czekać, aż znowu wystąpi barwa jasna (6). Po dodaniu całkowitej ilości osadu zawartość kociołka gotuje się jeszcze w ciągu 20 min. i jeśli roztwór jest jasny, zobojętnia się go węglanem sodowym. Węglan

sodowy wsypuje się małymi porcjami tak długo, aż zniknie ciemna smuga z siarczkiem, a papierek żółcieni brylantowej zabarwi się na kolor czerwony (pH = 8).

Po strąceniu soli żelazawych gorący roztwór sączy się przez ogrzany uprzednio lejek sitowy.

Osad przemywa się dokładnie gorącą wodą. Osad zawierający tlenki żelaza i nadmiar opiłek odrzuca się, a przesącz odparowuje na parownicy porcelanowej do objętości 300 ml; następnie, w razie potrzeby, dodaje się węgla aktywnego i sączy na gorąco. Gorący roztwór zakwasza się stęż. kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo i pozostawia na noc do ostygnięcia. Wydzielone kryształy kwasu metanilowego odsącza się, przemywa lekko zimną wodą i suszy w temp. 100°.

Wydajność: ok. 75 g (ok. 85—90% wyd. teor.).

Uwagi

1. Zawartość procentową SO_3 w oleum należy oznaczyć przez miareczkowanie; oleum o zbyt małej zawartości SO_3 może być przyczyną trudności w sulfonowaniu.

2. Zastosowanie łaźni z roztworem soli zamiast łaźni olejowej lub innej ma na celu zabezpieczenie przed przegrzaniem się zawartości kolby.

3. Czynność wysalania musi być przeprowadzona powoli.

4. Szybkość redukcji zależy od rozwinięcia powierzchni czynnej żelaza, dlatego opiłki daje się w znacznym nadmiarze, tym większym, im grubsze jest ich ziarno. Nadmiar ten jest szczególnie ważny, jeśli redukcję prowadzi się w aparacie żelaznym. Opiłki lub lepiej — wióry żeliwne można rozdrobnić w moździerzu lub młynku. Mieszadło w reduktorze powinno być takie, aby opiłki nie opadały na dno.

5. Nie jest łatwo obserwować poziom w małym aparacie laboratoryjnym, jeśli jedynym małym otworem uchodzi para, która zwilża każdy pręt i spłukuje ślady cieczy. Można zastosować odpowiednio ustawione lusterko lub ułatwić sobie pracę zakładając chłodnicę zwrotną do reduktora i wsypując materiał przez otwór zamykany każdorazowo korkiem.

6. Ciemne, śniade lub żółte zabarwienie pochodzić może od pośrednich produktów redukcji nitrozwiązków i wskazuje na niezupełny przebieg reakcji. Przyczyną może być zbyt szybkie dodawanie nitrozwiązku, zbyt mała powierzchnia czynna żelaza, mała kwasowość (słaba smuga z siarczkiem) lub niska temperatura reakcji.

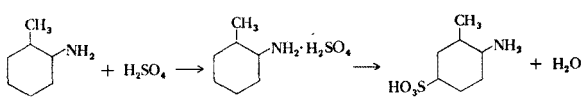
Metody otrzymywania

Kwas metanilowy otrzymuje się przez redukcję kwasu m-nitrobenzenosulfonowego za pomocą chlorku cynawego wobec kwasu solnego [Goldschmidt, Z. physic. Chem. **48**, 435 (1904); **56**, 1 (1906)], przez reduk-

cję elektrolityczną [Haeussermann, Chem. Ztg. **17**, 209 (1893)], przez redukcję katalityczną pod zwiększonym ciśnieniem (patrz prep. **199**) oraz przez bezpośrednie aminowanie benzenu (patrz prep. **61**).

48. KWAS 3-METYLO-4-AMINOBENZENOSULFONOWY

Opracowała Z. Skrowaczewska



Odczynniki		Aparatura	
o-Toluidyna (patrz **188**)	40 g	Kolba kulista	500 ml
Kwas siarkowy 100-proc.	36,6 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Dwufenylosulfon	60 g	2 zlewki	600 ml
Wodorotlenek sodowy	20 g	Lejek sitowy	
Kwas solny stęż.		Kolba ssawkowa	500 ml
Węgiel aktywny		Lejek szklany (sitowy lub z dnem porowatym)	
		Łaźnia olejowa	
		Chłodnica zwrotna	
		Moździerz	

Do kolby kulistej poj. 500 ml wprowadza się 40 g (0,373 mola) świeżo przedestylowanej o-toluidyny *(tw.* 198—200°) następnie dodaje 60 g dwufenylosulfonu i powoli wlewa 36,6 g (0,373 mola) 100-proc. kwasu siarkowego. W reakcji silnie egzotermicznej wytwarza się natychmiast biały osad siarczynu o-toluidyny (1). Kolbę zamyka się korkiem z osadzoną w nim rurką służącą do odprowadzania pary wodnej, umieszcza w łaźni olejowej i w ciągu 1 godz. ogrzewa do temp. 180—185° (temp. łaźni wyższa o 10°). Dwufenylosulfon stapia się i rozpuszcza siarczan. Gdy powstanie jednorodny roztwór, kolbę łączy się rurką z pompą wodną i zmniejsza ciśnienie. Następuje gwałtowna reakcja powstawania kwasu sulfonowego z wydzieleniem wody. Roztwór w kolbie gęstnieje i szybko wydziela się biały osad, woda gwałtownie wyparowuje, wysublimowuje także nieco sulfonu (2). Po dłuższym czasie zawartość kolby zestala się. Ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem prowadzi się 6 godz. Po oziębieniu produkt reakcji zadaje się roztworem 10 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w celu przeprowadzenia kwasu sulfonowego do roztworu. Czynność tę utrudnia obecność dwufenylosulfonu. Roztwór w stanie wrzenia utrzymuje się tak długo, aż skrzepnięty stop dwufenylosulfonu rozpadnie się na części, które dadzą się już z kolby wydobyć. Wówczas roztwór dekantuje się do kolby desty-

lacyjnej, a osad rozciera w moździerzu z roztworem drugiej połowy wodorotlenku na papkę, którą spłukuje się do kolby destylacyjnej. Zasadowy roztwór produktu reakcji poddaje się destylacji z parą wodną w celu odpędzenia pozostałej po reakcji o-toluidyny. Po usunięciu o-toluidyny zawartość kolby oziębia się i dwufenylosulfon odsącza na lejku sitowym. Osad odciska się dokładnie, przemywa gorącą wodą i suszy na powietrzu. Odzyskuje się 98—99% sulfonu użytego do reakcji (3).

Ciecz z przemycia dwufenylosulfonu łączy się z zasadowym roztworem kwasu sulfonowego w zlewce poj. 600 ml. W celu usunięcia zanieczyszczeń dodaje się 1 g węgla aktywnego i w ciągu 3 godz. miesza mechanicznie. Następnie sączy się przez fałdowany sączek do zlewki i przesącz (nie więcej niż 200 ml) zakwasza silnie stęż. kwasem solnym mieszając pręcikiem. Wydziela się biały krystaliczny osad kwasu 3-metylo-4-aminobenzenosulfonowego.

Wydajność: ok. 68 g (97% wyd. teor.), w tym ok. 48 g (ok. 68% wyd. teor.) śnieżnobiałej pierwszej frakcji.

Z ługu pokrystalicznego zagęszczonego pod zmniejszonym ciśnieniem wydziela się ok. 20 g drugiej frakcji. Osady odsącza się na lejku sitowym, odciska, przemywa małą ilością zimnej wody i suszy w temp. 115—120°.

Kwas 3-metylo-4-aminobenzenosulfonowy tworzy bezbarwne tabliczki **lub słupki**, krystalizuje z 1 cząsteczką wody, którą traci w temp. 120°. **Kryształy nie topią** się, lecz ciemnieją i rozkładają się w temp. 330—350°. **Kwas** ten w wodzie jest dość dobrze rozpuszczalny, trudno rozpuszczalny **w roztworze zawierającym kwas** solny.

Uwagi

1. Reakcja tworzenia się siarczanu toluidyny jest silnie egzotermiczna, dwufenylosulfon jako rozpuszczalnik łagodzi jednak gwałtowność reakcji dzięki rozcieńczaniu i pochłanianiu ciepła. Ważna jest kolejność dodawania odczynników, najpierw wprowadza się aminę, później sulfon, a kwas wkrapla się na sulfon, aby osłabić gwałtowność reakcji.

2. Gdy dwufenylosulfon zamknie przelot rurki do pompki, należy go stopić przez lekkie ogrzanie palnikiem.

3. Odzyskany z reakcji spiekania dwufenylosulfon jest minimalnie zanieczyszczony i może być użyty ponownie jako rozpuszczalnik w reakcji spiekania.

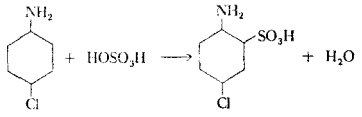
Metody otrzymywania

Kwas 3-metylo-4-aminobenzenosulfonowy otrzymuje się z o-toluidyny i dymiącego kwasu siarkowego [Gerver, Ann. **169**, 374 (1873)]. Z oleum o zawartości 50% SO_3 w temp. poniżej 0° powstaje także izomeryczny kwas 4-metylo-3-aminobenzenosulfonowy. [Claus, Immel, Ann. **265**, 72

(1891)]. Orto-toluidyna sulfonowana metodą spiekania przechodzi w kwas 3-metylo-4-aminosulfonowy, tzw. kwas Clausa-Immela [Neville, Winther, J. Chem. Soc. **37**, 625, (1880)]. Sposób laboratoryjny otrzymania tego kwasu opiera się na metodzie spiekania.

49. KWAS 2-AMINO-5-CHLOROBENZENOSULFONOWY

Opracowała Z. Skrowaczewska



Odczynniki		Aparatura	
p-Chloroanilina	10 g	Przyrząd do spiekania (rys. 164)	
Kwas siarkowy 100-proc.	7,7 g	Zlewka	800 ml
Dwufenylosulfon	15 g	Lejek	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W probówce reakcyjnej przyrządu do spiekania (*1*) odważa się 10 g (0,078 mola) p-chloroaniliny o *tt.* 70°, przykrywa 15 g dwufenylosulfonu i wkrapla 7,7 g (0,078 mola) 100 proc. kwasu siarkowego. Zachodzi egzotermiczna reakcja wytworzenia siarczanu p-chloroaniliny i zawartość probówki lekko się ogrzewa. Naczynie zewnętrzne aparatury do spiekania napełnia się na wysokość 3—4 cm aniliną i w płaszczu tym umocowuje probówkę reakcyjną zamkniętą korkiem. Anilinę doprowadza się do wrzenia (*2*) i ten stan utrzymuje się przez cały czas trwania reakcji. Gdy mieszanina reagująca stopi się i wytworzy jednorodny ciemno zabarwiony roztwór, łączy się probówkę reakcyjną z pompą wodną w celu zmniejszenia ciśnienia. Zachodzi energiczna reakcja tworzenia się kwasu sulfonowego z wydzielaniem wody, która uchodzi z przestrzeni reakcyjnej. Po kilkunastu minutach powstaje jasnofiołkowa krystaliczna masa. Ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem trwa 7 godz. Po oziębieniu otrzymany stop wytrawia się ok. 500 ml gorącej wody i roztwór odsącza od dwufenylosulfonu. Z roztworu wodnego krystalizuje po oziębieniu kwas 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowy w postaci pięknych, białych igieł. Kryształy sączy się na lejku sitowym, przemywa małą ilością zimnej wody i suszy. Otrzymuje się 12 g pierwszej frakcji kwasu sulfonowego. Z ługu pokrystalicznego po zagęszczeniu otrzymuje się 2 g drugiej frakcji kryształów o odcieniu różowym i ok. 1,3 g trzeciej frakcji.

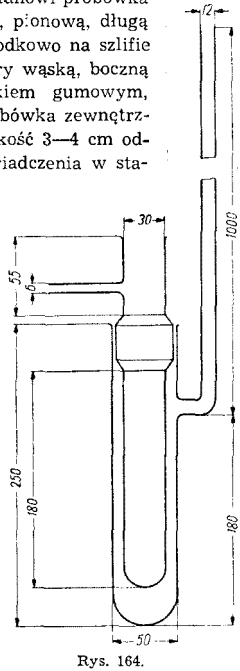
Wydajność: 15,3 g (94% wyd. teor. w stosunku do p-chloroaniliny).

Po reakcji odzyskuje się ok. 96% dwufenylosulfonu nadającego się do powtórnej syntezy.

Kwas 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowy tworzy bezbarwne igły, czernieje i rozkłada się w temp. ok. 320—340°. W gorącej wodzie rozpuszcza się dość dobrze, nie rozpuszcza się w bezw. alkoholu i lodowatym kwasie octowym.

Uwagi

1. Przyrząd (rys. 164) do spiekania pomysłu E. Suchardy pozwala prowadzić reakcję w stałej, ściśle określonej temperaturze. Przyrząd ten składa się z dwóch części. Osłonę zewnętrzną stanowi probówka dużych rozmiarów z dotopioną u góry boczną, pionową, długą rurką. W tej probówce osadzona jest współśrodkowo na szlifie węższa probówka reakcyjna z dotopioną u góry wąską, boczną rurką. Naczynie reakcyjne zamyka się korkiem gumowym, a boczną rurkę łączy się z pompą wodną. Probówka zewnętrzna służy jako łaźnia; napełnia się ją na wysokość 3—4 cm odpowiednią cieczą utrzymywaną w czasie doświadczenia w stanie wrzenia. Pary wrzącej cieczy ogrzewają naczynie reakcyjne i utrzymują w nim stałą temperaturę. Długa wąska rurka boczna spełnia rolę chłodnicy zwrotnej kondensując dochodzące pary.



Rys. 164.

2. Temperatura w przestrzeni reakcyjnej równa jest temperaturze wrzenia cieczy ogrzewającej, w tym przypadku wynosi ok. 180°.

Metody otrzymywania

Kwas 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowy otrzymuje się przez ogrzewanie suchego siarczanu p-chloroaniliny z 8-krotną ilością 15-proc. oleum. Obok niego powstaje także izomeryczny kwas 5-amino-2-chlorobenzenosulfonowy [Claus, Mann, Ann. **265**, 92 (1891)].

Kwas aminosulfonowy sulfonuje p-chloroanilinę w temp. 250° głównie na kwas 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowy [Paal, Jaenicke, Ber **28**, 3160 (1895)], kwas chlorosulfonowy zaś wytwarza tylko kwas ortosulfonowy [pat. niem. 392460; Chem. Zentr. **1924**, I, 2632]. Kwas 2-amino-5-chlorobenzensulfonowy otrzymuje się z wydajnością 49% z p-chloro-

acetanilidu przez działanie obliczonej ilości 100-proc. kwasu siarkowego [Suter, Weston, Chem. Zentr. **1940**, II, 1283].

50. KWAS NAFTIONOWY

Opracowała Z. Skrowaczewska

$$C_{10}H_7 \cdot NH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} 1,4\text{-}NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$$

Odczynniki		Aparatura	
α-Naftyloamina (patrz **190**) techn.	10 g	Przyrząd do spiekania (rys. 164)	
Kwas siarkowy 100-proc.	6,8 g	Moździerz porcelanowy	
Dwufenylosulfon (patrz **42**)	15 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Wodorotlenek sodowy	5 g		
Kwas solny stęż. techn.	ok. 18 ml	Lejek sitowy ∅ ok. 5 cm	
Węgiel aktywny		Kolba ssawkowa	250 ml
		Zlewka	ok. 500 ml

W probówce reakcyjnej przyrządu do spiekania (rys. 164) odważa się 10 g α-naftyloaminy i 15 g dwufenylosulfonu. Na sulfon wkrapla się 6,8 g 100-proc. kwasu siarkowego (*1*); wówczas w reakcji egzotermicznej powstaje siarczan α-naftyloaminy wydzielający się jako biały osad. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni anilinowej aż do momentu uzyskania jednorodnego roztworu z sulfonem, po czym zmniejsza się ciśnienie za pomocą pompy wodnej. Rozpoczyna się bardzo żywa reakcja wytwarzania kwasu naftionowego z wydzieleniem wody. Kwas naftionowy wytrąca się w postaci krystalicznego osadu, w krótkim czasie ciekła zawartość kolby gęstnieje i zestala się. Reakcję przerywa się po 7-godzinnym ogrzewaniu pod zmniejszonym ciśnieniem. Oziębiony stop wytrawia się na gorąco rozcieńczonym roztworem 5 g wodorotlenku sodowego, a spieczone części rozciera na papkę w moździerzu porcelanowym z roztworem wodorotlenku. Zasadowy roztwór wraz z papką przenosi się do kolby kulistej i destyluje z parą wodną w celu odpędzenia resztek naftyloaminy. Z pozostałości odsącza się dwufenylosulfon na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na bibule (*2*). Zasadowy roztwór soli sodowej po oziębieniu do temperatury pokojowej przenosi się do zlewki, zadaje niewielką ilością węgla aktywnego i miesza mechanicznie w ciągu 3 godz. Roztwór odsącza się następnie od węgla przez fałdowany sączek (*3*) i z przesączu wytrąca kwas naftionowy niewielkim nadmiarem kwasu solnego. Kwas naftionowy wypada w postaci gęstej masy krystalicznej białej z odcieniem różowym. Osad sączy się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i suszy w temp. 130°.

Wydajność: ok. 13 g suchego kwasu pozbawionego wody krystalizacyjnej (90% wyd. teor. w stosunku do techn. 95-proc. α-naftyloaminy).

Kwas naftionowy ma postać bezbarwnych igieł, krystalizuje z 0,5 H_2O, którą traci w temp. 130°. Ogrzewany powyżej temp. 130° nie topi

się, lecz rozkłada z wydzieleniem dwutlenku siarki i zwęgleniem pozostałości. W wodzie, praktycznie biorąc, jest na zimno nierozpuszczalny, podobnie w alkoholu. Roztwory kwasu naftionowego i jego soli wykazują silną fluorescencję. Sól sodowa jest łatwo rozpuszczalna w wodzie i w alkoholu.

Uwagi

1. Kolejność wprowadzania odczynników musi być następująca: najpierw wprowadza się aminę, potem sulfon, a dopiero na końcu wkrapla się kwas. W ten sposób łagodzi się gwałtowną i egzotermiczną reakcję aminy z kwasem siarkowym.

2. Prawie ilościowo odzyskany sulfon w ilości ok. 15 g jest barwy szarofioletowej i topi się w temp. 105—110°. W tym stanie można go ponownie użyć jako rozpuszczalnika do spiekania α-naftyloaminy. Po kilkakrotnym użyciu, gdy wskutek zanieczyszczeń jego temperatura topnienia obniży się do 98—100°, oczyszcza się go przez krystalizację z metanolu.

3. Roztwór soli sodowej można zagęścić i wydzielić naftionian sodowy w postaci krystalicznej.

Metody otrzymywania

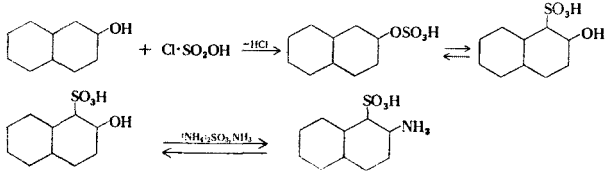
Kwas naftionowy otrzymano po raz pierwszy z α-nitronaftalenu przez ogrzewanie z siarczynem amonowym w roztworze wodno-alkoholowym [R. Piria, Ann. **78**, 31 (1851)]. Metoda powszechnie stosowana polega na ogrzewaniu równoważnikowych ilości α-naftyloaminy i kwasu siarkowego do temp. 180—200° [R. Neville, A. Winther, Ber. **13**, 1948 (1880)].

Inny sposób otrzymywania kwasu naftionowego polega na amonolizie kwasu 4-chloro- lub 4-bromonaftalenosulfonowego 25-proc. roztworem wodnym amoniaku w temp. 200—210° [K. Oehler, pat. niem. 72336; Friedl. **3**, 435 (1880—1894)].

51. KWAS 2-AMINONAFTALENOSULFONOWY-1 (SOL SODOWA)

(kwas Tobiasa)

Opracował M. Russocki



Odczynniki	
β-Naftol (patrz 155) bezw.	72 g
Nitrobenzen (patrz 21) bezw.	280 g
Kwas chlorosulfonowy (świeżo przedestylowany *tw.* 151°)	62 g
Wodorotlenek sodowy	10 g
Benzen	250 g
Kwas solny stęż.	90 g
Sól kuchenna	1 kg
Lód	3 kg
Amoniak roztwór 25-proc.	200 g
Siarczyn amonowy roztwór 50-proc.	60 g

Aparatura	
Kolba z pięcioma szyjami (do sulfonowania)	500 ml
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Wkraplacz	50 ml
2 termometry (od —10 do +150°)	
Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
2 U-rurki z chlorkiem wapniowym	
Rozdzielacz	1 l
Kolba ssawkowa	1 l
2 zlewki	1 l
Lejek sitowy ϕ 10 cm	
Autoklaw na 25 at z mieszadłem	500 ml
Kolba destylacyjna	250 ml
Wkraplacz	50 ml
Kolba destylacyjna	100 ml
Zlewka	500 ml
Kolba ssawkowa	500 ml
Lejek sitowy ϕ 10 cm	

A. Kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1

Kolbę do sulfonowania z pięcioma szyjami poj. 500 ml zaopatruje się we wkraplacz poj. 50 ml, termometr z zanurzeniem (od —10 do + 150°), rurkę doprowadzającą powietrze połączoną z rurką z chlorkiem wapniowym oraz rurką odprowadzającą chlorowodór zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapniowym (*I*). Aparaturę ustawia się pod wyciągiem; do kolby wprowadza się 280 g bezw. nitrobenzenu i 72 g (0,5 mola) β-naftolu.

Uruchamia się mieszadło i kolbę ogrzewa ostrożnie palnikiem do osiągnięcia temp. 105—110°. W tej temperaturze przepuszcza się przez roztwór z szybkością ok. 10 pęcherzyków na sekundę strumień sprężonego powietrza przechodzącego przez rurkę z $CaCl_2$ uważając, aby resztki pary wodnej nie skraplały się na szyjach kolby, które należy więc ogrzewać lekko palnikiem. Po 10 min. przepuszczania powietrza aparaturę i substancje uważa się za suche. Kolbę chłodzi się wodą, rurkę odlotową łączy się poprzez U-rurkę z $CaCl_2$ z pochłaniaczem chlorowodoru. W miarę oziębiania rozpuszczony poprzednio β-naftol częściowo krystalizuje. Gdy temperatura obniży się do temperatury pokojowej, kolbę chłodzi się lodem z solą, tak aby temperatura nitrobenzenu była niższa niż + 5° i wówczas wkrapla się 62 g (35 ml, 0,5 mola) kwasu chlorosulfonowego. Gdyby nitrobenzen zaczął krzepnąć (*tt.* 5,7°), wytwarzając skorupę na ściankach kolby, należy część kwasu wkroplić wcześniej, a resztę dopiero po osiągnięciu temp. + 5°. Tempo wkraplania reguluje się tak, aby

temperaturę utrzymać poniżej $+5^0$ i nie dopuścić do burzliwego wydzielania się chlorowodoru.

Pod koniec sulfonowania krystalizuje kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1, który można wyodrębnić przez odsączenie i przemycie benzenem oraz wysuszenie w temperaturze zwykłej pod ciśnieniem zmniejszonym.

Po ukończeniu wkraplania kwasu roztwór chłodzi się dalej i usuwa chlorowodór przedmuchując suche powietrze tak długo, aż zwilżony papierek kongo przestanie niebieszczeć. Zawartość kolby szybko wylewa się do zlewki zawierającej 300 ml wody i 100 g potłuczonego lodu i po wymieszaniu przenosi się ciecz do rozdzielacza, w którym wytrząsa się ją w ciągu 2 min. tak, aby nie wytworzyła się emulsja i warstwę wodną spuszcza do zlewki. Warstwę nitrobenzenu wytrząsa się jeszcze dwukrotnie po 100 ml wody i dołącza wyciągi do pierwszego roztworu. Koniec ekstrakcji sprawdza się wysalając próbkę ponownego wodnego wyciągu solą kuchenną. Nitrobenzen wytrząsa się z kolei z roztworem wodorotlenku sodowego do trwałego odczynu zasadowego wobec fenoloftaleiny. Wyciąg alkaliczny spuszcza się do osobnej zlewki i przemywa nitrobenzen jeszcze raz 100 ml wody.

Otrzymane dwa wyciągi przerabia się oddzielnie.

a. Wyciąg kwaśny jako nietrwały wymaga szybkiego wykonywania czynności i w niskiej temperaturze. W celu usunięcia reszty nitrobenzenu wyciąg ekstrahuje się trzykrotnie benzenem biorąc po 50 ml. Otrzymany roztwór zobojętnia się sodą, sączy i zadaje mieszając 200 g miałkiej soli kuchennej. Kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1 krystalizuje w postaci błyszczących blaszek, które odsącza się na lejku sitowym, przemywa się niewielką ilością nasyconego roztworu soli i mocno odciska na lejku.

Wydajność ok. 150 g pasty o zawartości 0,3—0,35 mola kwasu. W celu dokładniejszego usunięcia soli można pastę odcisnąć w prasie śrubowej. Suszyć należy ostrożnie w temperaturze do $+ 50^0$.

Do dalszego aminowania używa się jednak pasty nie suszonej. Czystość preparatu sprawdza się przez rozpuszczenie 1 g produktu w 5 ml 5-proc. roztworu węglanu sodowego. Roztwór nie powinien fluoryzować, a dodatek kilku kropli zdwuazowanej aniliny nie powinien dawać zabarwienia (świadczy to o nieobecności izomerów, gdyż kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1 nie sprzęga się ze związkami dwuazowymi).

b. Wyciąg alkaliczny uwalnia się od nitrobenzenu przez ekstrakcję benzenem. Roztwór sączy się i zakwasza kwasem solnym 30-proc. wobec papierka kongo. Wytrąca się nie zmieniony β-naftol.

Im lepiej osuszono aparaturę i odczynniki, im czystszy był kwas chlo-

rosulfonowy, tym mniej powinno być β-naftolu i tym więcej kwasu 2-hydroksynaftalenosulfonowego.

W celu stwierdzenia wydajności sulfonowania zamiast wytrącać i odsączać β-naftol można go oznaczyć przez miareczkowanie w roztworze alkalicznym 0,1 n-roztworem chlorku p-nitrobenzenodwuazoniowego.

B. Kwas 2-aminobenzenosulfonowy-1 (kwas Tobiasa)

Do autoklawu (2) poj. 500 ml, z mieszadłem, wprowadza się 200 g 25-proc. roztworu amoniaku, 60 g 50-proc. siarczynu amonowego (3) i 70 g otrzymanej uprzednio pasty kwasu 2-hydroksynaftalenosulfonowego-1. Po zamknięciu autoklawu uruchamia się mieszadło i ogrzewa palnikiem w ciągu 8 godz. w temp. 150—160°. Ciśnienie nie powinno przekraczać 20 at; jest ono uzależnione od stężenia amoniaku. Po ukończonej reakcji oziębiony roztwór przelewa się do zlewki i dodaje mieszając 70 g soli kuchennej. Kwas Tobiasa krystalizuje w postaci błyszczących blaszek. Należy mieszać jeszcze w ciągu 2 godz.; następnie wydzielony produkt odsącza się na lejku sitowym, przemywa 50 ml nasyconego roztworu soli kuchennej i mocno odciska. Otrzymaną pastę rozpuszcza się w 150 ml gorącej wody, dodaje szczyptę węgla aktywnego i sączy na gorąco. Jeszcze ciepły przesącz (30—40°) mieszając zadaje się dobrze oziębionym kwasem solnym. Wypadają ciężkie kryształy kwasu Tobiasa. Po ostygnięciu produkt sączy się, przemywa zimną wodą i suszy w cienkich warstwach na bibule lub w suszarce w temp. 50°.

Wydajność: 45 g krystalicznego proszku. Zawartość kwasu 2-aminonaftalenosulfonowego oznacza się przez dwuazowanie 1n roztworem azotynu sodowego.

Uwagi

1. Przez sulfonowanie β-naftolu kwasem siarkowym trudno jest otrzymać kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1, ponieważ środowisko stęż. kwasu siarkowego i podwyższona temperatura powodują szybką jego izomeryzację.

Aby otrzymać czysty kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1, należy przeprowadzać sulfonowanie w środowisku obojętnym i w niskich temperaturach.

Wolny kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1 jest bardzo higroskopijny i nietrwały w roztworach wodnych, zwłaszcza na ciepło. W przeciwieństwie do jego izomerów ulega on łatwo hydrolizie na β-naftol i kwas siarkowy, nie można go więc suszyć w suszarce.

2. Sole amonowe w roztworach wodnych reagują kwaśno; autoklaw powinien więc być emaliowany lub wykonany ze stali kwasoodpornej. W braku takiego można użyć autoklawu stalowego stosując większy nadmiar amoniaku.

3. Siarczyn amonowy przygotowuje się wprowadzając dwutlenek siarki do 40 g 25-proc. amoniaku oziębionego lodem tak długo, aż zniknie zapach amoniaku, a odczyn alkaliczny wobec fenoloftaleiny będzie bardzo słaby. Ciecz musi jednak być alkaliczna wobec żółcieni brylantowej (pH = 8),

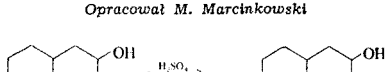
Metody otrzymywania

Kwas 2-aminonaftalenosulfonowy można otrzymać przez ogrzewanie pod ciśnieniem soli sodowej kwasu 2-hydroksynaftalenosulfonowego-1 z amoniakiem [Tobias, pat. niem. 74688; Frdl. 3, 443] lub z roztworem siarczynu amonowego i amoniakiem [Bucherer, J. prakt. Chem. [2] **70**, 357 (1904)].

52. KWAS 2-HYDROKSYNAFTALENOSULFONOWY-6 (SOL SODOWA)

(Kwas Schaeffera)

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
β-Naftol (patrz **155**)	14,4 g	Kolba kulista	1 l
Kwas siarkowy stęż.	28,0 g	Mieszadło	
Sól kuchenna	35,0 g	Łaźnia wodna	
		Zlewka porcelanowa	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 1 l zaopatrzonej w mieszadło i termometr umieszcza się 28 g (0,28 mola) stęż. (d = 1,84) kwasu siarkowego i energicznie mieszając ogrzewa się go do temp. 30° (*1*). Następnie, utrzymując tę temperaturę nadal, dodaje się małymi porcjami podczas silnego mieszania 14,4 g (0,1 mola) dobrze roztartego β-naftolu (100-proc.), po dodaniu zaś ogrzewa łaźnię wodną do wrzenia i utrzymuje tę temperaturę łaźni w ciągu 6 godz. Po upływie tego czasu gorący jeszcze roztwór wlewa się do 180 ml zimnej wody i odsącza nie przereagowany β-naftol. Przesącz wysala się na ciepło 35 g dobrze zmielonej soli kuchennej i odstawia na kilka godzin. Po upływie 3—5 godz. odsącza się wydzieloną sól sodową kwasu hydroksynaftalenosulfonowego.

Wydajność: 15 g (62% wyd. teor.).

Otrzymaną sól sodową można przekrystalizować z węglem aktywnym z 3—4-krotnej ilości wody. Czysty kwas Schaeffera jest substancją białą krystalizującą w postaci blaszek o *tt.* 125°. Łatwo rozpuszcza się w wodzie i alkoholu.

Uwagi

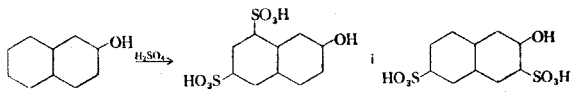
1. Należy zwrócić szczególną uwagę na temperaturę, w której dodaje się β-naftol. Omawianą powyżej metodą, tj. przez sulfonowanie β-naftolu otrzymuje się również inne kwasy sulfonowe, jak kwasy G i R oraz kwas bawarski, toteż nieprzestrzeganie temperatury (30°) zmniejsza wydajność reakcji na korzyść wspomnianych kwasów.

Metody otrzymywania

Kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-6 otrzymuje się przez ogrzewanie β-naftolu ze stęż. kwasem siarkowym [Schaeffer, Ann. **152**, 298 (1869); Armstrong, Ber. **15**, 201 (1882); pat. niem. 18027, Friedl. 1, 364].

53. KWAS 2-HYDROKSYNAFTALENODWUSULFONOWY-6,8 (SOL POTASOWA) I KWAS 2-HYDROKSYNAFTALENODWUSULFONOWY-3,6 (SÓL SODOWA) (kwas G i R)

Opracował M. Russocki



Odczynniki		Aparatura	
Kwas siarkowy 100-proc.	200 g	Kolba do sulfonowania z trzema szyjami	500 ml
Oleum 20-proc.	100 g	Krystalizator lub parownica	
β-Naftol (patrz **155**) sproszkowany	72 g	Wkraplacz	100 ml
Chlorek potasowy	215 g	2 zlewki	1,5 l
Sól kuchenna	140 g	Lejek sitowy ⌀ 15 cm	
		Kolba ssawkowa	2 l

Do kolby do sulfonowania z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w uszczelnione mieszadło, termometr i wkraplacz poj. 100 ml, wlewa się 200 g 100-proc. kwasu siarkowego. Następnie chłodząc kolbę zimną wodą (w razie potrzeby z dodatkiem lodu) wsypuje się małymi porcjami, dobrze mieszając, 72 g (0,5 mola) β-naftolu z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła + 20° (*1*). W dalszym ciągu mie-

sza się utrzymując temp. 20° dopóty, dopóki β-naftol nie przereaguje z kwasem (kropla roztworu rozpuszcza się klarownie w wodzie). Następnie ogrzewa się łaźnię wodną i miesza roztwór w kolbie w ciągu 6 godz. w temp. 30—35°. Kolbę chłodzi się zimną wodą i wkrapla w temperaturze nie przekraczającej 20° 100 g 20-proc. oleum (2); miesza się jeszcze przez 1 godz. i stopniowo podnosi temperaturę roztworu o 5° na godz. Po osiągnięciu przez masę w kolbie temp. 60° miesza się ją w temp. 60—65° w ciągu 25 godzin.

Pod koniec wskutek wydzielania się kryształów kwasu G masa gęstnieje; w tym okresie nie należy zatrzymywać mieszadła, gdyż masa mogłaby skrzepnąć.

Zawartość kolby wylewa się cienkim strumieniem, mieszając, do zlewki zawierającej 950 ml wody, zaznacza poziom cieczy i uzupełniając stale wyparowaną wodę ogrzewa się do wrzenia (3) w ciągu 1 godz. Następnie wsypuje się do gorącego roztworu 85 g chlorku potasowego i po rozpuszczeniu pozostawia roztwór do następnego dnia do krystalizacji.

Wydzielone kryształy soli potasowej kwasu G odsącza się na lejku sitowym, przemywa 2 razy biorąc po 100 ml 15-proc. roztworu chlorku potasowego i dobrze ubija. Otrzymuje się ok. 200 g osadu zawierającego ok. 0,3 mola soli potasowej kwasu G oraz kilka procent soli kwasu Schäffera i kwasu R. Można je oznaczyć przez rozpuszczenie odważonej próbki w niewielkiej ilości wody z nadmiarem kwaśnego węglanu sodowego oraz zmiareczkowanie 0,1 n roztworem jodu wobec skrobi (4). Sumę sulfokwasów oznacza się przez sprzęganie z chlorkiem m-nitrobenzenodwuazoniowym. Pastę rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wrzącej wody, przesącza i pozostawia do krystalizacji.

Wydzielone kryształy odsącza się i przemywa małą ilością zimnej wody, a następnie suszy w temp. 100° i proszkuje w moździerzu.

Wydajność: 60—80 g czystej soli dwupotasowej (5) kwasu G, która nie powinna zużywać jodu w roztworach z kwaśnym węglanem sodowym ani zabarwiać się na czerwono od azotynu sodowego (kwas Schäffera), a z chlorkiem m-nitrobenzenodwuazoniowym sprzęga się na barwnik żółtopomarańczowy. Z przesączu przez wysolenie chlorkiem potasowym można wydobyć jeszcze znaczną ilość mniej czystego produktu.

Przesącz po oddzieleniu surowej soli G ogrzewa się do temp. 70° i wsypuje do niego mieszając 100 g soli kuchennej. Po rozpuszczeniu soli pozostawia się roztwór do następnego dnia do krystalizacji. Surową sól sodową kwasu R odsącza się i wymywa 2 razy biorąc po 100 ml 20-proc. roztworu soli kuchennej. Osad zawiera ok. 0,1 mola soli R. Przekrystalizowuje się go z wody analogicznie jak sól G i suszy w temp. 100°.

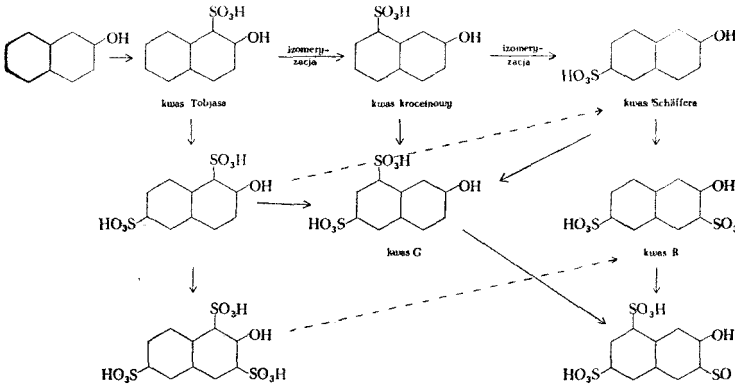
Wydajność: ok. 20 g czystej soli R, w której oznaczanie zawartości

przez miareczkowanie jodem i chlorkiem m-nitrobenzenodwuazoniowym powinno dać jednakowe wyniki, co dowodzi nieobecności soli G.

Sól R sprzęga się ze związkami dwuazowymi na barwniki czerwone.

Uwagi

1. Sulfonowanie β-naftolu kwasem siarkowym przebiega wg następującego schematu:



Kwas siarkowy o stężeniu poniżej 85% prowadzi głównie do kwasów jednosulfonowych, które izomeryzują się w kierunku od 1- do 6-sulfonowego, tym prędzej im wyższa jest temperatura reakcji. Bardziej stężony kwas siarkowy, a zwłaszcza oleum powoduje powstawanie kwasów dwu- i trójsulfonowych.

2. Zawartość procentową SO_3 w oleum należy oznaczyć przez miareczkowanie, gdyż oleum ma własności higroskopijne.

3. Kwasy sulfonowe z grupą SO_3H w położeniu 1 łatwo tracą tę grupę przez ogrzewanie w kwaśnych roztworach wodnych.

4. Kwas Schäffera, kwas R i kwas 2-hydroksynaftalenotrójsulfonowy-3, 6, 8 oznacza się przez miareczkowanie jodem w roztworze słabo zasadowym.

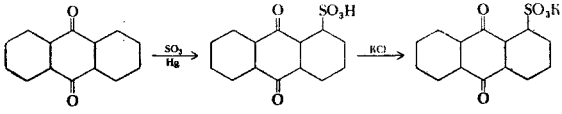
5. W celu rozdzielenia kwasów G i R wykorzystuje się małą rozpuszczalność soli potasowej kwasu G i soli sodowej kwasu R. Domieszki innych izomerów albo niszczy się przez hydrolizę, albo pozostają w przesączach jako łatwo rozpuszczalne.

Metody otrzymywania

Kwasy G i R można otrzymać przez sulfonowanie β-naftolu za pomocą oleum [Griess, Ber. **13**, 1956 (1880); pat. niem. 32916, Frdl. I 383384; Armstrong, Wynna, Chem. News, **61**, 93 (1890)]

54. KWAS ANTRACHINONOSULFONOWY-1 (SÓL POTASOWA) („Sól ciężka")

Opracował S. Galinowski



Odczynniki		Aparatura	
Oleum 20—25-proc.	1000 g	Kociołek żeliwny z pokrywą	
Rtęć	10 g	i mieszadłem	2,5 l
Antrachinon, 99—99,5-proc.	1050 g	Garnek emaliowany	12 l
Chlorek potasowy	500 g	Lejek sitowy ϕ 25 cm	
Dwuchromian sodowy	25 g	Kolba ssawkowa	

Do kociołka żeliwnego z pokrywą i mieszadłem, poj. 2,5 l, załadowuje się 1000 g (240 g $SO_3 = 3$ mole) 20—25-proc. oleum i dodaje 10 g rtęci lub odpowiednią ilość siarczanu rtęciowego. Następnie po uruchomieniu mieszadła przez otwór w pokrywie w ciągu 30 min. dodaje się 1050 g (5 moli) 99—99,5-proc. antrachinonu o *tt.* nie mniejszej niż 280°.

Po załadowaniu zamyka się szczelnie kociołek, podnosi temperaturę w przeciągu 2 godz. do 120° i utrzymuje ją przez dalsze 2 godz. Po upływie tego czasu SO_3 praktycznie wyczerpuje się i reakcję można uważać za ukończoną (*1*). Wówczas przerywa się ogrzewanie i w temp. 100—120° wkrapla 250 ml wody, w przeciągu 1—2 godz. Początkowo płynna masa gęstnieje tak silnie, że może całkowicie unieruchomić mieszadło (*2*).

Następnie w garnku emaliowanym lub kamionkowym masę reakcyjną rozcieńcza się wodą do objętości 8 l i w temp. 40—60° miesza do całkowitego zhomogenizowania roztworu. Gdyby masa reakcyjna znajdująca się w kociołku sulfonacyjnym po wkropleniu wody stężała, to należy ją usunąć mechanicznie.

Powstałą zawiesinę niezmienionego antrachinonu w roztworze kwasu antrachinonosulfonowego-1 i siarkowego sączy się przez lejek sitowy. Osad antrachinonu zregenerowanego przemywa się ok. 2 l wody do odczynu obojętnego i suszy w temp. 100°.

Odzyskuje się 500 g antrachinonu (50% antrachinonu użytego). Może on być użyty wraz ze świeżym antrachinonem do następnego sulfonowania.

Przesącz w ilości ok. 10 l barwy żółtawobrunatnej ogrzewa się do temp. 80° w garnku emaliowanym z mieszadłem szklanym lub drewnianym i zadaje 25 g dwuchromianu sodowego rozpuszczonego w 50 ml wody, po czym gorącym roztworem 400 g chlorku potasowego w 1,2 l wody. Prawie natychmiast na gorąco, wytrąca się obfity, krystaliczny, ciężki osad soli potasowej kwasu antrachinonosulfonowego-1 barwy bladożółtej. Opada on szybko na dno, stąd jego nazwa soli ciężkiej. Po oziębieniu do temperatury pokojowej odsącza się wysolony osad soli ciężkiej i przemywa 5-proc. roztworem chlorku potasowego do odczynu obojętnego.

Wydajność: 1000—1200 g pasty, która po wysuszeniu w temp. 100° daje 600—700 g soli ciężkiej (*3*) ok. 90-proc. (70% wyd. teor. w stosunku do antrachinonu przereagowanego).

Uwagi

Sulfonowanie antrachinonu w pozycji 1 przebiega zupełnie analogicznie do sulfonowania antrachinonu w pozycji 2 (patrz „sól srebrzysta") z tą różnicą, że do masy sulfonowanej dodaje się rtęci jako katalizatora.

1. Sulfonowanie antrachinonu w pozycji 1 wobec rtęci przebiega na ogół łatwiej niż bez użycia rtęci w pozycji 2.

2. Nie zdarza się to podczas sulfonowania antrachinonu w pozycji 2, prawdopodobnie obok antrachinonu krystalizuje również kwas antrachinonosulfonowy-1.

3. Sól ciężką analizuje się przez przeprowadzenie jej w 1-chloroantrachinon; 10 g soli ciężkiej rozpuszcza się w 500 ml wrzącej wody destylowanej, dodaje nieco węglanu sodowego do odczynu słabo zasadowego wobec fenoloftaleiny i sączy na gorąco. Do przesączu dodaje się 50 ml ch. cz. 30-proc. kwasu solnego i w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną, wkrapla 20-proc. roztwór wodny $NaClO_3$ w przeciągu 10 godz. W miarę wkraplania wytrąca się żółty osad 1-chloroantrachinonu w postaci włóknistych kryształów. Wkraplanie prowadzi się tak długo, aż próbka przesączu zalkalizowana roztworem NaOH i zadana podsiarczynem sodowym $Na_2S_2O_4$ przestanie się zabarwiać na czerwono. Ogółem zużywa się 100—150 ml 20-proc. roztworu $NaClO_3$. Po zakończeniu reakcji odsącza się utworzony 1-chloroantrachinon, przemywa go, suszy do stałego ciężaru i waży. Jeżeli *A* jest ilością powstałego 1-chloroantrachinonu (mol 242,5), to zawartość procentowa *Z* soli ciężkiej wynosi

$$Z = \frac{A \cdot 323 \cdot 100}{242{,}5 \cdot 10}\ \%$$

Temperatura topnienia utworzonego 1-chloroantrachinonu powinna wynosić 160—162° (dopuszczalne minimum 156°).

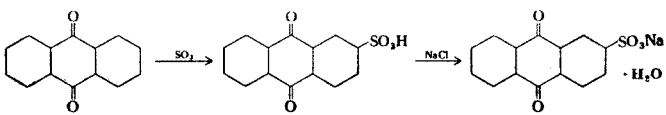
Metody otrzymywania

Kwas antrachinono-1-sulfonowy otrzymuje się wyłącznie przez sulfonowanie antrachinonu [J. Houben. Das Anthracen und die Antrachinone; FIAT, Finał Report, 1313]. Katalityczny wpływ rtęci na przebieg reakcji wykrył M. Iljinski [Ber. **36**, 4197 (1903)].

55. KWAS ANTRACHINONOSULFONOWY-2 (SOL SODOWA)

(„Sól srebrzysta")

Opracował S. Galinowski



Odczynniki		Aparatura	
Oleum 20—25-proc.	1000 g	Kociołek żeliwny z pokrywą i mieszadłem	2,5 l
Antrachinon 99—99,5-proc.	1050 g	Wkraplacz	250 ml
Sól kuchenna	900 g	Garnek emaliowany	15 l
Dwuchromian sodowy	25 g	Lejek sitowy ⌀ 25 cm	
		Kolba ssawkowa	

Do kociołka żeliwnego z pokrywą i mieszadłem poj. 2,5 l (*1*) załadowuje się 1000 g 20—25-proc. oleum (240 g $SO_3 = 3$ mole). Po uruchomieniu mieszadła, w temperaturze pokojowej, dodaje się w ciągu 30 min. przez otwór w pokrywie 1050 g (5 moli) 99—99,5 proc. antrachinonu o *tt.* minimum 280° (*2*).

Masa reakcyjna gęstnieje w miarę dodawania antrachinonu i temperatura wzrasta samorzutnie do 50—60°. Gdyby masa gęstniała tak silnie, że mieszanie byłoby utrudnione, kociołek należy ogrzewać palnikiem doprowadzając temperaturę masy do 100°. Po załadowaniu antrachinonu (obj. masy reakcyjnej 1,5 l) kociołek zamyka się szczelnie i w ciągu 30 min. podnosi temperaturę do 120° utrzymując ją w ciągu 3 godz. na tym samym poziomie, po czym podnosi ją do 140° i utrzymuje niezmienioną w ciągu dalszych 3 godz.

Po upływie tego czasu SO_3 praktycznie całkowicie się wyczerpuje i reakcję można uważać za ukończoną.

Ogrzewanie przerywa się i przez otwór w pokrywie (nie przerywając mieszania) wkrapla się do kociołka w ciągu 1—2 godz. w temp. 120—140° zimną wodę w ilości 200 ml (temperatura utrzymuje się samorzutnie wskutek efektu cieplnego rozcieńczania (*3*).

W miarę wkraplania wody masa reakcyjna, początkowo płynna, gęstnieje wskutek wytrącania się antrachinonu. Końcowa objętość masy reakcyjnej wynosi około 2 l. Z kolei zatrzymuje się mieszadło, usuwa pokrywę i zawartość kociołka wylewa do garnka emaliowanego lub kamionkowego zawierającego 7,5 l zimnej wody i zaopatrzonego w mieszadło szklane lub drewniane ze smolistego drewna.

Roztwór samorzutnie osiąga temp. ok. 50°. Po dokładnym zhomogenizowaniu masę reakcyjną składającą się z zawiesiny nieprzereagowanego antrachinonu, roztworu wodnego kwasu antrochinonosulfonowego-2 i kwasu siarkowego odsącza się przez lejek sitowy wyłożony tkaniną kwasoodporną (wełna, steelon, „PC"), lub bibułą. Zamiast lejka sitowego można użyć lejka szklanego z dnem porowatym. W osadzie pozostaje antrachinon, a do przesączu przechodzi roztwór wodny sulfokwasów i kwas siarkowy.

Jeśli proces wytrącania antrachinonu przebiegał prawidłowo, to antrachinon zregenerowany sączy się dobrze. Przemywa się go wodą na lejku do odczynu obojętnego, po czym suszy w suszarce w temp. 100°.

Wydajność zregenerowanego antrachinonu wynosi 500 g (50% antrachinonu użytego do sulfonowania). Może on być użyty wraz ze świeżym antrachinonem do sulfonowania w następnej partii.

Przezroczysty przesącz barwy brunatnożółtej (4) w ogólnej ilości 8 l ogrzewa się w garnku emaliowanym do temp. 80° i mieszając zadaje gorącym (temp. 80°) roztworem 800 g soli kuchennej w 2,5 l wody. Prawie natychmiast na gorąco wytrąca się obfity, krystaliczny osad soli sodowej kwasu antrachinonosulfonowego-2 w postaci bladożółtych, lśniących, srebrzystych blaszek (stąd pochodzi nazwa „sól srebrzysta"). W celu „wybielenia" soli srebrzystej dodaje się do masy reakcyjnej roztwór 25 g dwuchromianu sodowego w 50 ml wody. Wysolony roztwór oziębia się do temperatury pokojowej w ciągu paru godzin, po czym odsącza osad soli srebrzystej. Przesącz zawiera pewną ilość kwasów antrachinonodwusulfonowych — 2,6 i 2,7.

Osad przemywa się na lejku sitowym 5-proc. roztworem soli kuchennej do odczynu obojętnego (ok. 2 l roztworu).

Wydajność: 1200—1300 g pasty soli srebrzystej, która po wysuszeniu daje ok. 700 g suchego produktu. Otrzymana w powyższy sposób sól srebrzysta zawiera ok. 10% zanieczyszczeń (5); wydajność jej wynosi 80% wyd. teor. w stosunku do antrachinonu.

Uwagi

1. Do sulfonowania zaleca się używać kociołka żeliwnego z mieszadłem i pokrywą szczelnie dopasowaną ze względu na konieczność uszczel-

nienia aparatury w celu uniknięcia strat SO_3. Poza tym gęsta i zmienna konsystencja masy reakcyjnej wymaga zastosowania mocnego mieszadła.

2. Jeżeli używa się zanieczyszczonego antrachinonu, to wydajność sulfonowania zmniejsza się głównie wskutek tego, że SO_3 zużywa się przede wszystkim na sulfonowanie domieszek zanieczyszczających antrachinon. Zużycie oleum w zależności od stopnia zanieczyszczenia antrachinonu może wzrosnąć 1,5—2-krotnie. Jedną z prostszych metod jakościowej oceny czystości antrachinonu jest zabarwienie, z jakim rozpuszcza się on w stęż. kwasie siarkowym: powinno ono być bladożółte; zabarwienie zielonkawe lub brunatne świadczy o obecności antracenu.

Jeśli zachodzi obawa, że w aparaturze do sulfonowania lub w surowcach mogą znajdować się ślady rtęci, to do masy reakcyjnej należy dodać 20 g NaCl. Powoduje to wysublimowanie rtęci (gdyby była obecna) w postaci $HgCl_2$. Obecność rtęci może wybitnie zmniejszyć wydajność soli srebrzystej (patrz kwas antrachinonosulfonowy-1).

Oleum, jak wynika ze stosunków molowych, użyte jest w niedomiarze tak, aby tylko połowa antrachinonu uległa sulfonowaniu. Ma to na celu zmniejszenie ilości tworzących się ubocznie pochodnych dwusulfonowych.

3. Powolne rozcieńczanie masy sulfonacyjnej wodą powinno wytrącić niezmieniony antrachinon w postaci krystalicznej. Wlanie masy reakcyjnej wprost do wody powoduje wydzielenie się antrachinonu w postaci koloidalnej, nie nadającej się do sączenia; 250 ml wody, które należy wkroplić do masy reakcyjnej, obliczone jest tak, aby całkowicie wytrącić antrachinon (nierozpuszczalny w kwasie siarkowym o stężeniu poniżej 90%) i doprowadzić stężenie H_2SO_4 w masie reakcyjnej do ok. 80%. Dalsze rozcieńczanie masy w kociołku żeliwnym nie byłoby wskazane ze względu na korozję aparatury.

4. W przypadku użycia antrachinonu zanieczyszczonego antracenem masa sulfonacyjna i przesącz mogą mieć barwę ciemnobrunatną lub nawet czarną.

5. Sól srebrzystą analizuje się w sposób następujący: 10 g soli srebrzystej rozpuszcza się w 500 ml wody destylowanej ogrzewając do wrzenia. Sączy się na gorąco, jeśli roztwór nie jest przezroczysty, sączek przemywa się wodą i przesącz dodaje się do głównej ilości. Roztwór rozcieńcza się wodą do obj. 1000 ml, ogrzewa do wrzenia i zadaje się 50 ml roztworu chlorowodorku o-toluidyny, sporządzonego przez rozpuszczenie 138 g o-toluidyny w 150 ml 10n kwasu solnego i rozcieńczenie do obj. 1000 ml. Po oziębieniu do temperatury pokojowej wypada osad trudnorozpuszczalnej soli o-toluidyny i kwasu antrachinonosulfonowego-2 w postaci oliwkowoszarych kryształów, które odsącza się, przemywa zimną wodą i suszy.

Jeśli A jest to ilość wytrąconego osadu soli o składzie $C_{14}H_7O_2SO_3H \cdot C_6H_4CH_3NH_2$ (mol 395), to zawartość Z soli srebrzystej $C_{14}H_7O_2SO_3Na \cdot H_2O$ (mol 328) wynosi

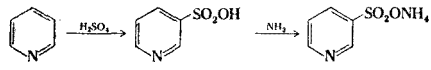
$$Z = \frac{A \cdot 328 \cdot 100}{395 \cdot 10} \%$$

Metody otrzymywania

Sulfonowanie antrachinonu na sól srebrzystą jest jedyną stosowaną metodą otrzymywania tego związku. [J. Houben; Das Anthracen und die Anthrachinone, str. 351, FIAT, Final Report, 1313].

56. KWAS PIRYDYNOSULFONOWY-3 (SOL AMONOWA)

Opracowała H. Bojarska-Dahlig



Odczynniki		Aparatura	
Pirydyna	60 g	Kolba kulista z trzema szyjami (szlif)	250 ml
Oleum 60—65-proc.	120 g	Gilza szklana do termometru (szlif)	
Rtęć	0,9 g	Wkraplacz	50 ml
Wapno palone	120 g	Chłodnica powietrzna (szlif)	
Wodorotlenek barowy	10 g	Płuczka do gazu (szlif)	
Amoniak roztwór 25-proc.	136 g	Lejek sitowy	
Dwutlenek węgla z butli		Kolba ssawkowa	
		Zlewki	1 l i 2 l
		Parownica porcelanowa	

Do kolby kulistej z trzema szyjami, chłodzonej wodą z lodem, zaopatrzonej w termometr umieszczony w gilzie szklanej z rtęcią, wkraplacz i mieszadło, wprowadza się 120 g (60—65-proc.) oleum i wkrapla powoli, silnie mieszając, 39,5 g (40.5 ml, 0,5 mola) pirydyny (*1*). Po wkropleniu całej ilości pirydyny usuwa się wkraplacz i mieszadło, dodaje 0,9 g rtęci i zakłada się chłodnicę powietrzną, połączoną rurką szklaną z pustą płuczką. Trzeci otwór kolby zamyka się korkiem szklanym. Kolbę umieszcza się na łaźni powietrznej i rozpoczyna ogrzewanie podnosząc stopniowo temperaturę w ciągu 1—2 godz. do 260°. Temperaturę tę utrzymuje się przez 6—8 godz. (*2*). Po upływie tego czasu przerywa się ogrzewanie i gdy brunatna zawartość kolby ostygnie do temp. 60°, wylewa się ją do zlewki, w której znajduje się 600 ml wody, a kolbę płucze się jeszcze 100 ml wody.

W celu usunięcia jonów siarczanowych strąca się osad siarczanu wapniowego zadając roztwór przygotowanym uprzednio mlekiem wapiennym

do odczynu zasadowego wobec fenoloftaleiny. Osad siarczanu odsącza się, przemywa niewielkimi ilościami wody, przesącz zaś zadaje nasyconym roztworem wodorotlenku barowego sprawdzając w pobranej próbce ukończenie reakcji chlorkiem barowym (*3*). Po przesączeniu osad siarczanu barowego przemywa się również małą ilością wody, przesącz zadaje 150 ml 25-proc. roztworu amoniaku, a następnie nasyca dwutlenkiem węgla do chwili, gdy przesączona od powstałego osadu próbka nie wykaże zmętnienia z roztworem węglanu sodowego. Osady węglanów (barowego i wapniowego) znów się odsącza, przemywa wodą, przesącz zaś zatęża na łaźni wodnej aż do chwili wystąpienia pierwszych oznak krystalizacji. Po kilku godzinach krystaliczną sól odsącza się na zimno i przemywa 20 ml pirydyny. Produkt suszy się podnosząc temperaturę stopniowo od 30 do 90°.

Wydajność: ok. 66 g (75% wyd. teor.) żółtawych kryształów soli amonowej kwasu pirydynosulfonowego-3.

Produkt surowy można przekrystalizować z wody otrzymując bezbarwne kryształy o *tt.* 238—242° z rozkładem (przy szybkim ogrzewaniu).

Do dalszego przerobu na 3-hydroksypirydynę można użyć produktu surowego; oczyszczanie przez krystalizację nie jest konieczne.

Uwagi

1. Pirydynę należy suszyć w ciągu kilku dni wodorotlenkiem sodowym, a następnie przedestylować zbierając frakcję o *tw.* 114—116°.

W czasie wkraplania pirydyny do oleum, ogrzewania, a następnie wylewania zawartości kolby do wody należy używać okularów ochronnych i wszystkie te czynności wykonywać pod wyciągiem.

2. Ogrzewanie w początkowym stadium powinno być powolne ze względu na dość gwałtowny przebieg reakcji.

3. Roztwór wodorotlenku barowego szybko mętnieje wskutek absorpcji dwutlenku węgla z powietrza; dlatego dogodniejsze jest użycie chlorku barowego.

Metody otrzymywania

Opisana metoda jest modyfikacją [H. Bojarska-Dahlig, T. Urbański, Roczniki Chem. **26**, 158 (1952)] metody Wulfa [pat. niem. 541036 (1928); pat. franc. 685062 (1930)]. Kwas pirydynosulfonowy-3 otrzymuje się przez sulfonowanie pirydyny kwasem siarkowym lub oleum w obecności katalizatorów lub bez zastosowania katalizatorów. Sulfonując dymiącym kwasem siarkowym w ciągu dwudziestu dni O. Fisher i E. Renouf [Ber. **17**, 755 (1884)] otrzymali 50% wydajności kwasu. H. Weidel i E. Murmann [Monatsh. **16**, 749 (1895)] przez zastosowanie dużo ostrzejszych

warunków reakcji oraz siarczanu glinowego jako katalizatora uzyskali skrócenie czasu reakcji do 40—60 godz. i powiększenie wydajności do 65%.

57. CHLOREK BENZENOSULFONYLU

Opracował M. Marcinkowski

$$C_6H_6 \xrightarrow{HClSO_3} C_6H_5 \cdot SO_2Cl$$

Odczynniki		Aparatura
Benzen	**15,6 g**	Kolba kulista z trzema szyjami **250 ml**
Kwas chlorosulfonowy	65,3 g	Mieszadło
		Wkraplacz
		Rozdzielacz
		Kolba Claisena
		Chłodnica
		Odbieralnik
		Pompa próżniowa

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz, umieszczonej w łaźni z lodem, wlewa się 65,3 g (0,56 mola) kwasu chlorosulfonowego i energicznie mieszając bardzo powoli wkrapla 15,6 g (0,2 mola) benzenu utrzymując temperaturę reakcji poniżej 5°. W tej samej temperaturze miesza się jeszcze roztwór po wkropleniu benzenu w ciągu 4—5 godz. (1) i następnie wylewa go na 500 g lodu. Produkt wytrącony w postaci gęstego oleju oddziela się w rozdzielaczu, wymywa, suszy chlorkiem wapniowym i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (*tw.* $120^0{}_{10}$).

Wydajność: 22 g czystego produktu (62% wyd. teor.).

Chlorek kwasu benzenosulfonowego jest cieczą oleistą, wrzącą z rozkładem w temp. 251°. Znajduje duże zastosowanie do otrzymywania sulfamidów.

Uwagi

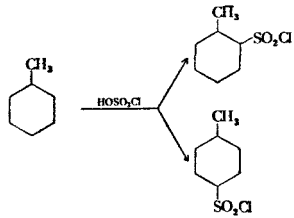
1. Podczas chlorosulfonowania należy bardzo uważać na temperaturę i czas reakcji, gdyż nieutrzymanie tych parametrów powoduje tworzenie się dużej ilości dwufenylosulfonu, który znacznie obniża wydajność reakcji.

Metody otrzymywania

Chlorek kwasu benzenosulfonowego otrzymuje się z benzenu i kwasu chlorosulfonowego [Henmann, Köchlin, Ber. **15**, 1118 (1882); Organic Synth .Coll. Vol. **1**, 84] lub z benzenosulfonianu sodowego i PCl_5 [Otto, Ann. **141**, 366 (1867)].

58. CHLOREK o- i p-TOLUENOSULFONYLU

Opracował M. Dziankowski



Odczynniki			Aparatura	
Toluen bezw.	(105,5 ml)	92 g	Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
Kwas chlorosulfonowy		265 g	Mieszadło mechaniczne	
			Wkraplacz	
			Zlewka grubościenna	1 l
			Lejek z dnem porowatym	
			Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
			Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz i rurkę wylotową połączoną z urządzeniem do pochłaniania HCl, wlewa się 265 g (2,25 mola — ok. 150 ml) kwasu chlorosulfonowego. Następnie silnie mieszając wkrapla się w ciągu 45—55 min. 92 g (1 mol) bezw. toluenu. Reakcja przebiega energicznie, wydziela się chlorowodór, po ok. 10 min. temperatura wzrasta do 40°. Kolbę należy chłodzić, aby utrzymać temperaturę w granicach 35—45°.

Zawartość kolby miesza się dalej w ciągu 0,5 godz. chłodząc ją jednocześnie aż do osiągnięcia temperatury pokojowej. Produkt reakcji, żółtawą oleistą ciecz, wylewa się do grubościennej zlewki poj. 1 l, zawierającej 500 g drobno potłuczonego lodu. Podczas wlewania należy starannie mieszać, aby temperatura wydzielających się chlorków orto- i p-toluenosulfonylu była jak najniższa. Po wlaniu całej ilości cieczy prawie cały lód ulega stopieniu, a na dnie naczynia zbiera się biaława gęstniejąca warstwa sulfochlorków. Następnie zlewa się kwaśny roztwór znad osadu i przemywa sulfochlorki dwukrotnie po 100 ml zimnej wody.

Otrzymaną mieszaninę sulfochlorków wstawia się na przeciąg 12 godzin do lodówki o temp. od —15 do —20°.

Po wymrożeniu mieszanina staje się półstała wskutek wykrystalizowania izomeru para. Oziębioną masę przenosi się do lejka z dnem porowatym, ubija i starannie odsącza część ciekłą. Odsączanie powinno trwać parę godzin, aby usunąć możliwie najdokładniej izomer orto. Następnie przemywa się kryształy chlorku p-toluenosulfonylu zimną wodą aż do całkowitego odmycia oleistych kropel.

Po usunięciu wody otrzymuje się około:

70 g surowego chlorku p-toluenosulfonylu (ok. 38% wyd. teor.),

80 g surowego chlorku o-toluenosulfonylu (ok. 42% wyd. teor.).

Wydajność całkowita wynosi ok. 80% wyd. teor.

Sulfochlorki można przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem; przed destylacją należy je bardzo starannie wysuszyć. Najwygodniej chlorek o-toluenosulfonylu rozcieńczyć lekką benzyną, a chlorek p-toluenosulfonylu rozpuścić w tym rozpuszczalniku i roztwory osuszyć bezw. siarczanem sodowym.

Chlorek o-toluenosulfonylu jest bezbarwną oleistą cieczą o *tw.* $126^0{}_{10}$; chlorek p-toluenosulfonylu krystalizuje w łuskach o *tt.* 69^0 i *tw.* $135^0{}_{10}$.

Metody otrzymywania

Chlorki kwasów o- i p-toluenosulfonowych można otrzymać przez chlorosulfonowanie toluenu [Beckurts, Otto, Ber. **11**, 2062 (1878); Klason, Wallin, Ber. **12**, 1849 (1879)], przez działanie pięciochlorkiem fosforu na sole kwasów o- i p-toluenosulfonowych [Hubner, Terry, Ann. **169**, 29 (1873); Jensen, Ann, **172**, 236 (1886); Wołkowa, Ż. fiz. chim. obszcz. **2**, 165 (1870)] oraz przez działanie chlorem na zawiesinę kwasów o- i p-toluenosulfonowych lub ich soli w roztworach wodnych wodorotlenku sodowego lub potasowego [Ullmann, Lehner, Ber. **38**, 732 (1905); Otto, v. Gruber, Ann. **142**, 101 (1867)].

59. CHLOREK KWASU m-NITROBENZENOSULFONOWEGO

Opracował M. Marcinkowski

$$C_6H_5 \cdot NO_2 \xrightarrow{HOSO_2Cl} m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen (patrz 21)	12,3 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas chlorosulfonowy	70 g	Mieszadło mechaniczne	
		Wkraplacz	
		Łaźnia olejowa	

Do kolby kulistej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, umieszczonej w łaźni olejowej, wprowadza się 70 g (0,61 mola) kwasu chlorosulfonowego i energicznie mieszając dodaje się bardzo wolno z wkraplacza 12,3 g (0,1 mola) nitrobenzenu w takim tempie, aby tem-

peratura reakcji nie przekroczyła 35° (*1*). Po dodaniu całkowitej ilości nitrobenzenu roztwór miesza się nadal podnosząc powoli temperaturę mieszaniny do 40—45° i utrzymując ją w tych granicach przez 3,5 godz. Po upływie tego czasu podwyższa się temp. do 105° i nie przerywając mieszania ogrzewa jeszcze przez 6 godz. Potem przerywa się ogrzewanie i mieszając nadal pozostawia masę reakcyjną do całkowitego ostygnięcia. Trwa to ok. 8 godz. (najlepiej pozostawić na noc). Po całkowitym ostygnięciu masy reakcyjnej wylewa się ją na 500 g lodu dość energicznie mieszając, po czym odsącza się wytrącony produkt. Osad przemywa się ciepłą wodą aż do zaniku odczynu kwaśnego wobec papierka kongo i suszy w temp. 55—60°.

Wydajność: 19,5 g (ok. 88% wyd. teor.).

Chlorek kwasu m-nitrobenzenosulfonowego jest ciałem stałym barwy jasnobrunatnej. Produkt techniczny otrzymany z reakcji jest zwykle nieco ciemniejszy; znajduje szerokie zastosowanie do produkcji tzw. barwników supraminowych i supranolowych.

Uwagi

1. Należy zwrócić uwagę na temperaturę podczas dodawania nitrobenzenu, gdyż przekroczenie jej może spowodować utworzenie się innych izomerów, trudnych do oddzielenia podczas dalszej przeróbki. Wskazane jest nie przerywać chlorosulfonowania, lecz mieszać bez przerwy od chwili dodania nitrobenzenu aż do ukończenia ogrzewania.

Metody otrzymywania

Chlorek kwasu m-nitrobenzenosulfonowego otrzymuje się przez ogrzewanie nitrobenzenu z kwasem chlorosulfonowym [Heyden, pat. niem. 89997, Friedl. 4, 39] lub z kwasu m-nitrobenzenosulfonowego i PCl_5 [Glutz, Schrank. J. prakt. Chem. [2] 2, 223 (1870); Biedermann, Ber. 8, 1675 (1875)].

60. KWAS 2-METYLONAFTALENOSULFONOWY-6

(sól sodowa)

Opracowała D. Buza

Odczynniki		Aparatura	
2-Metylonaftalen	28,4 g	Kolba kulista z szeroką szyją	100 ml
Kwas siarkowy ($d = 1,84$)	39,5 g	Mieszadło	
Węglan sodowy bezw.	45 g	Łaźnia ze stopem Wooda lub olejowa	
		Parownica	20 cm
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		2 kolby stożkowe	500 ml

W kolbie kulistej z szeroką szyją poj. 100 ml umieszcza się 28,4 g (0,2 mola) 2-metylonaftalenu i 39,5 g stęż. kwasu siarkowego i mieszając ogrzewa się w ciągu 5—6 godz. na łaźni Wooda lub na łaźni olejowej w temp. 95—100°.

Po oziębieniu rozpuszcza się zakrzepłą masę w 150—200 ml (*1*) gorącej wody i ciepły roztwór zadaje się na parownicy bezw. węglanem sodowym aż do odczynu słabo zasadowego wobec papierka lakmusowego. W czasie zobojętniania zaczyna wytrącać się osad soli sodowej kwasu 2-metylonaftalenosulfonowego-6 (*2*). Osad wytrąconej soli (*3*) odsącza się w temp. pokojowej na lejku sitowym, przemywa bardzo niewielką ilością zimnej wody i suszy.

Wydajność surowego produktu wynosi 29—30 g (ok. 60% wyd. teor.).

Czystą sól sodową kwasu 2-metylonaftalenosulfonowego-6 otrzymuje się w postaci krystalicznej przez krystalizację z ok. 200 ml wrzącej wody z dodatkiem węgla aktywnego.

Uwagi

1. Jeśli produkt sulfonowania nie rozpuszcza się całkowicie w wodzie należy odsączyć niezmieniony węglowodór wyjściowy.

2. Kwas 2-metylonaftalenosulfonowy-6 można również wydzielić w postaci soli barowej otrzymując ok. 80% wyd. teor.

3. Sól kwasu 2-metylonaftalenosulfonowego-6 jest trudniej rozpuszczalna od soli utworzonych jednocześnie izomerycznych kwasów metylonaftalenosulfonowych.

Metody otrzymywania

Podany przepis oparty jest na pracy K. Dziewońskiego, J. Schoenównej i E. Waldmanna [Ber. 58, 1211 (1925)].

IX. BEZPOŚREDNIE AMINOWANIE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

REAKCJA J. S. TURSKIEGO

Opracował M. Kowalski

Bezpośrednim aminowaniem nazywamy wprowadzenie grupy aminowej do związków aromatycznych przez działanie na nie hydroksyloaminą w środowisku stęż. kwasu siarkowego w obecności katalizatorów.

Reakcję tę można przedstawić za pomocą równania

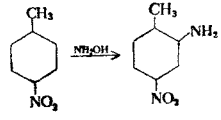
$$Ar \cdot H + NH_2OH \xrightarrow[\text{katalizator}]{H_2SO_4} Ar \cdot NH_2 + H_2O$$

Katalizatorami reakcji są rozpuszczone w kwasie siarkowym sole wanadu, molibdenu, żelaza, tytanu, toru, cyrkonu. Jako substancję aminującą stosuje się najczęściej siarczan hydroksyloaminy, sole kwasów hydroksyloaminosulfonowych oraz nitrozwiązki alifatyczne, które w stęż. kwasie siarkowym rozpadają się z wytworzeniem hydroksyloaminy.

Aminowanie przeprowadza się zwykle w temperaturze 100—140° w 10—20-krotnej ilości stęż. (92—100 proc.) kwasu siarkowego w stosunku do aminowanego związku aromatycznego. Niektóre związki aromatyczne ulegają w tych warunkach jednocześnie sulfonowaniu, np. z benzenu tworzy się kwas metanilowy, natomiast ze związków nie sulfonujących się otrzymuje się aminopochodne.

Oprócz węglowodorów aromatycznych można aminować aminy, alkiloaminy, związki azowe, związki nitrowe, pochodne antrachinonowe oraz chinony wielopierścieniowych związków aromatycznych, np. dwubenzantron i izodwubenzantron.

Jeżeli w cząsteczce obecny jest podstawnik drugiej klasy, to grupa aminowa wstępuje w położenie meta do tego podstawnika, np. z p-nitrotoluenu otrzymuje się 2-amino-4-nitrotoluen.



61. KWAS METANILOWY

(kwas 3-aminobenzenosulfonowy)

(przez sulfonowanie i aminowanie benzenu)

Opracował M. Kowalski

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{NH_2OH} m\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen	7,8 g	Kolba stożkowa	100 ml
Kwas siarkowy 96-proc.	78 g	Zlewka	1,5—2 l
Siarczan hydroksyloaminy	8,5 g	Zlewka	100 ml
Pięciotlenek wanadu	0,07 g	2 lejki sitowe ⌀ 15 cm, ⌀ 7 cm	
Węglan wapniowy	88 g	Kolby ssawkowe 250 ml, 1,5 l, 2 l	
Węgiel aktywny	2 g	Parownica ⌀ 20 cm	
Kwas solny stęż.	15 ml	Łaźnia wodna	
Węglan sodowy	5 g		

W kolbie stożkowej poj. 100 ml rozpuszcza się 0,07 g pięciotlenku wanadu (*1*) w 78 g 96-proc. kwasu siarkowego podgrzewając do temperatury 100—120°. Do roztworu ostudzonego do temp. 30° wlewa się 7,8 g (0,1 mola) benzenu i po zaopatrzeniu kolby w chłodnicę powietrzną o ⌀ 5—7 mm i dług. 75 cm ogrzewa się na łaźni wodnej, często wstrząsając, do temp. 51—55°. Po 15—20 min. ogrzewania sulfonowanie benzenu jest ukończone (*2*). Następnie wsypuje się 8,6 g (ok. 0,1 mola) siarczanu hydroksyloaminy, miesza do rozpuszczenia, załącza chłodnicę powietrzną i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 30—40 godz. (*3*). Po ukończeniu reakcji aminowania (*4*) i ostudzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną wlewa się cienkim strumieniem do 600 ml wody znajdującej się w zlewce poj. 1,5—2 l. Następnie zobojętnia się kwas siarkowy wsypując powoli ok. 85—88 g węglanu wapniowego (silne pienienie). Po zobojętnieniu wobec papierka kongo odsącza się wydzielony osad siarczanu wapniowego na lejku sitowym o ⌀ 15 cm. Osad siarczanu wapniowego przenosi się do zlewki, zadaje 500 ml wody w celu wymycia kwasu metanilowego, rozrabia bagietką i ogrzewa do wrzenia; następnie siarczan wapniowy odsącza się na tym samym lejku sitowym. Wodę uzyskaną po przemyciu łączy się z pierwszym przesączem i całość odparowuje na łaźni wodnej do objęt. 400 ml. Z kolei do zatężonego roztworu dodaje się 5—6 g węglanu sodowego, aby zamienić sól wapniową kwasu metanilowego w sól sodową, a siarczan wapniowy — w trudno rozpuszczalny węglan wapniowy (*5*). Wydzielony osad węglanu wapniowego odsącza się na lejku sitowym (⌀ 7 cm), przemywa 100 ml wody i przesącz zatęża w dalszym ciągu do obj. 50 ml. Roztwór przelewa się następnie do zlewki poj. 100 ml, parownicę przemywa małą ilością wody i po dodaniu ok. 2 g węgla aktywnego ogrzewa się w temp. 50—60° przez 15 min. Po odsączeniu

od węgla i przemyciu go niewielką ilością wody przesącz zatęża się do objętości 40 ml i zadaje ok. 15 ml stęż. kwasu solnego do odczynu silnie kwaśnego wobec papierka kongo. Zakwaszony roztwór odstawia się do krystalizacji na 24 godz. Wykrystalizowany kwas metanilowy odsącza się dokładnie na lejku sitowym (ϕ 7 cm) i suszy w temp. 100°.

Wydajność: 14 g 82—86 proc. kwasu metanilowego (66,5—70% wyd. teor.).

Otrzymany kwas metanilowy jest proszkiem szarym o odcieniu różowym.

Uwagi

1. Zamiast pięciotlenku wanadu można użyć równoważnej ilości wanadynianu amonu lub siarczanu wanadylu.

2. Koniec sulfonowania stwierdza się na podstawie zaniku dwu warstw.

3. Ogrzewanie na łaźni wodnej może odbywać się z przerwami.

4. Koniec aminowania stwierdza się odczynnikiem Fehlinga. Do zmieszanych w probówce równych ilości roztworów Fehlinga I i II dodaje się 4—5 kropli mieszaniny reakcyjnej i ogrzewa probówkę płomieniem palnika. Po ukończeniu reakcji nie powinien wytrącać się żółty lub czerwony osad tlenku miedziawego.

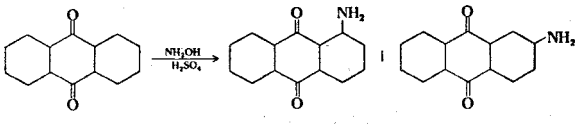
5. Całkowitą zamianę soli wapniowej na sól sodową sprawdza się w sposób następujący: do odsączonej próbki dodaje się roztworu węglanu sodowego. Jeśli osad wytrąca się jeszcze, to należy dodać węglanu sodowego i ponowić próbę.

Metody otrzymywania

Podana metoda oparta jest na patencie polskim nr 34038.

62. 1- i 2-AMINOANTRACHINON

Opracował M. Kowalski



Odczynniki		Aparatura	
Antrachinon	10 g	Kolba stożkowa	150 ml
Pięciotlenek wanadu	0,1 g	Chłodnica powietrzna	
Siarczan hydroksyloaminy	5 g	ϕ 5—7 mm, dług. 75 cm	
Kwas siarkowy 96-proc.	220 g	Lejek z dnem porowatym nr 3	
Kwas siarkowy 78-proc.	75 g	Zlewka	400 ml

Kwas siarkowy 62-proc.	100 g	Zlewka	1,5 l
Kwas siarkowy 35-proc.	50 g	Łaźnia wodna	
Siarczan sodowy	200 g	2 kolby ssawkowe	

W suchej kolbie stożkowej poj. 150 ml umieszcza się 200 g stęż. 93—94-proc. kwasu siarkowego i rozpuszcza się w nim 0,1 g pięciotlenku wanadu (*1*) przez podgrzanie do temp. 100—120°. Do roztworu ostudzonego do temperatury 30° wsypuje się 5 g (0,061 mola) obojętnego siarczanu hydroksyloaminy i miesza przez wstrząsanie aż do rozpuszczenia. Następnie dodaje się 10 g (0,048 mola) antrachinonu i zaopatrzywszy kolbę w chłodnicę powietrzną o Φ 5—7 mm dług. 75 cm podgrzewa się na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia antrachinonu wstrząsając co pewien czas. Po rozpuszczeniu ogrzewa się w dalszym ciągu na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 20—30 godz. (*2*). Po ukończeniu aminowania (*3*) zawartość kolby studzi się do temperatury pokojowej i mieszaninę wlewa cienkim strumieniem do zlewki poj. 400 ml, w której znajduje się lód z wodą w takiej ilości, aby końcowe stężenie kwasu siarkowego wynosiło 78%. Kolbę przemywa się jeszcze ok. 20 g stęż. kwasu siarkowego i dołącza do produktu reakcji. Z roztworu wypada nie zużyty podczas reakcji antrachinon. Zlewkę ogrzewa się na siatce z azbestem do temp. 160—170° aż do całkowitego rozpuszczenia antrachinonu i następnie studzi bardzo powoli i pozostawia w spokoju przez 24 godz. do krystalizacji. Wykrystalizowany osad antrachinonu sączy się na lejku z dnem porowatym (lejek Schotta nr 3) i przemywa 75 g 78-proc. kwasu siarkowego (*4*). Przesącz i kwas siarkowy uzyskane po przemyciu rozcieńcza się wodą tak, aby stężenie kwasu siarkowego wynosiło 62%, przy czym wytrąca się siarczan β-aminoantrachinonu. Zawiesinę ogrzewa się na siatce do całkowitego rozpuszczenia osadu i odstawia do krystalizacji na okres 24 godz. Wydzielone kryształy siarczanu β-aminoantrachinonu sączy się na lejku z dnem porowatym (lejek Schotta nr 3). Osad przemywa się 100 g 62-proc. kwasu siarkowego i dokładnie odsącza od kwasu siarkowego. Następnie zmienia się kolbę ssawkową i osad przemywa wodą, potem — wodą gorącą zalkalizowaną lekko amoniakiem i jeszcze raz — gorącą wodą do odczynu obojętnego, po czym osad suszy się w temp. 100°.

Wydajność: od 2,7—3,2 g 2-aminoantrachinonu (25—30% wyd. teor.).

Otrzymany produkt ma barwę pomarańczową i topi się w granicach temp. 297—300°.

Przesącz i kwas siarkowy otrzymane po przemyciu 2-aminoantrachinonu rozcieńcza się wodą w zlewce poj. 1,5 l, tak aby stężenie kwasu siarkowego wynosiło 35%, ogrzewa się do rozpuszczenia wytrąconego osadu, dodaje ok. 200 g siarczanu sodowego, aby otrzymać 20-proc. roztwór siarczanu i pozostawia całość do krystalizacji na 48 godz. Wykrystalizowany osad odsącza się na lejku z dnem porowatym (lejek Schotta nr 3),

przemywa 50 g 35-proc. kwasu siarkowego, wodą zimną, wodą gorącą z amoniakiem i wodą gorącą do odczynu obojętnego. Osad suszy się w temp. 100°.

Wydajność: ok. 1,6 g 1-aminoantrachinonu (ok. 15% wyd. teor.).

Produkt otrzymany ma barwę brązowoczerwoną i topi się w granicach temp. 240—243°. W przesączu po wydzieleniu 1-aminoantrachinonu znajduje się jeszcze mieszanina 1-aminoantrachinonu z dwuaminoantrachinonami.

Uwagi

1. Patrz uwaga 1 — kwas metanilowy **61.**

2. Patrz uwaga *3* — kwas metanilowy **61.**

3. Koniec aminowania stwierdza się w sposób następujący: 7—8 kropli mieszaniny reakcyjnej wlewa się do probówki zawierającej 4 ml wody. Wytrącony osad sączy się przez mały lejek i przesącz wlewa się do zmieszanych w równej objętości płynów Fehlinga I i II. Jeżeli reakcja aminowania jest ukończona, to po ogrzaniu nie powinien wytrącać się żółty lub czerwony osad tlenku miedziawego.

4. Zregenerowanego w ilości od 20 do 25% antrachinonu można użyć do powtórnego aminowania, po przemyciu 78-proc. kwasem siarkowym, zimną wodą, wodą gorącą z amoniakiem, wodą gorącą i osuszeniu w temp. 100°.

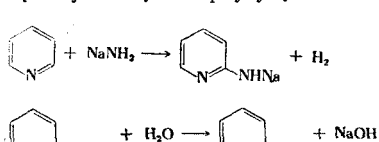
Metody otrzymywania

Podana metoda oparta jest na patencie polskim nr 34038.

X. REAKCJA CZICZIBABINA

Opracował E. Plażek

Reakcja Cziczibabina [Ż. fiz. chim. obszcz. **46,** 1216 (1914); **47** 835 (1915); **53**, 238 (1921)] umożliwia bezpośrednie wprowadzenie grupy aminowej do cząsteczki pirydyny i niektórych jej pochodnych w położenie 2. Reakcja polega na działaniu amidku sodowego, np. na pirydynę, zwykle w obecności odpowiednio dobranego rozpuszczalnika. Wydziela się przy tym wodór i tworzy się pochodna sodowa, która następnie pod wpływem wody rozkłada się i daje wolną aminopirydynę:



Podczas aminowania pirydyny oprócz 2-aminopirydyny tworzą się zawsze niewielkie ilości produktów ubocznych: 4-aminopirydyna, 2,6-dwuaminopirydyna, dwupirydyle i dwupirydyloaminy.

Reakcja zachodzi również z takimi homologami pirydyny, które mają przynajmniej jedno wolne położenie α. Jeżeli obydwie pozycje α są podstawione (np. w 2,6-lutydynie), wtedy grupa aminowa wchodzi w położenie γ, przy czym wydajność reakcji jest jednak bardzo mała.

Reakcję Cziczibabina można stosować także do pochodnych pirydyny, które nie zawierają grup wrażliwych na działanie amidku sodowego (np. Cl, SO_3H) i nie ulegających redukcji pod wpływem wodoru powstającego w czasie reakcji (np. grupa OH ulegałaby redukcji). Z α i β-aminopirydyny tworzą się dwuaminopirydyny, z nikotyny dwie izomeryczne aminonikotyny, z chinoliny α-aminochinolina. Podstawienie następuje zawsze w pozycji 2 (lub 4), niezależnie od obecności innych podstawników w pierścieniu. 2,6-Dwuaminopirydynę można również otrzymać bezpośrednio z pirydyny stosując nadmiar amidku sodowego i wyższą temperaturę reakcji; wydajność takiej reakcji jest jednak gorsza niż syntezy dwustopniowej.

Jako rozpuszczalniki stosuje się węglowodory (toluen, ksylen, p-cymen, olej parafinowy), dwumetylo- i dwuetyloanilinę, a także ciekły amoniak [Bergstrom. J. Org. Chem. **2,** 411 (1937) **3,** 233 (1938)]. Użycie amoniaku

ciekłego wymaga prowadzenia reakcji w naczyniu zamkniętym, co stwarza duże trudności wynikające ze znacznego wzrostu ciśnienia, spowodowanego przez wywiązywanie się wodoru.

Oprócz amidku sodowego stosowano także amidki innych metali, przede wszystkim potasowy i barowy (rozpuszczalne w ciekłym amoniaku). W przemyśle i praktyce laboratoryjnej używa się jednak wyłącznie amidku sodowego.

W celu otrzymania jednoaminowych pochodnych pirydyny i jej homologów utrzymuje się temp. w granicach 120—150°; wprowadzenie drugiej grupy aminowej (lub jednocześnie dwóch grup aminowych) wymaga temp. 170—200°. W zależności od temp. koniecznej do przebiegu reakcji dobiera się odpowiedni rozpuszczalnik. Czas przebiegu reakcji wynosi od kilku do kilkunastu godzin. Wydajność reakcji jest często bardzo dobra, w niektórych przypadkach przekracza 80%, przeciętnie wynosi jednak ok. 50% wyd. teor. Szczególnie dobrą wydajność osiąga się stosując dwumetylo- lub dwuetyloanilinę jako rozpuszczalniki [Ostromysleński, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1713 (1934)]. 2-Aminopirydynę otrzymuje się np. z pirydyny i amidku sodowego w roztworze dwumetyloaniliny w temp. 90—115° z wydajnością 70—80%, a 2,6-dwuaminopirydynę w temp. 150—160° z wydajnością 80—90%.

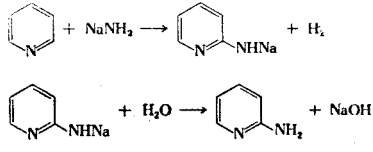
Technika wyodrębnienia produktu reakcji jest z reguły prosta, różna zresztą w zależności od własności produktów i od rodzaju rozpuszczalnika. Jednoaminowe pochodne pirydyny i jej niższych homologów rozpuszczają się z reguły dobrze w wodzie, są jednak praktycznie nierozpuszczalne w stęż. roztworach wodorotlenku sodowego. Do rozłożenia sodowych pochodnych należy zatem stosować jak najmniejszą ilość wody. Pozwala to na łatwe mechaniczne oddzielenie wytworzonej aminy.

Użyty do reakcji amidek powinien być dokładnie sproszkowany. Aparatura i odczynniki muszą być starannie osuszone. W czasie reakcji potrzebne jest energiczne mieszanie, najlepiej mechaniczne. Pod koniec reakcji masa zestala się, więc mieszanie jest niemożliwe.

Lit.: Organic Reactions, Vol. I., str. 91.

63. 2-AMINOPIRYDYNA

Opracowali Z. i T. Talikowie



Odczynniki		Aparatura	
Pirydyna	200 g	Kolba kulista	2 l
Amidek sodowy	150 g	Chłodnica zwrotna 4-kulkowa	
Toluen	500 ml	Łaźnia parafinowa	
Kwas solny 10-proc.	20 ml	Rozdzielacz grubościenny	1 l
Wodorotlenek sodowy	20 g	Zlewka	250 ml
Eter	30 ml	2 kolby destylacyjne	500 i 250 ml
		Chłodnica powietrzna dług. 70 cm	

W kolbie kulistej poj. 2 l umieszcza się 500 ml suchego toluenu, 150 g (3,84 mola) dobrze sproszkowanego amidku sodowego oraz 200 g (2,53 mola) suchej pirydyny (*1*). Mieszaninę ogrzewa się na łaźni parafinowej pod chłodnicą zwrotną do temp. 125—135° (temperatura łaźni) w ciągu 8 godz. W ciągu pierwszych 2 godz. należy co kilkanaście minut kolbę silnie wstrząsać (*2*). Pod koniec reakcji temperatura powinna wynosić 135°.

Po ostygnięciu odwraca się kolbę do góry dnem i utrwala w tej pozycji na 2—3 godz. (przy czym większa część toluenu odcieka). W ten sposób odzyskuje się ok. 380 ml toluenu. Pozostałą w kolbie twardą, przylegającą do ścian brunatną masę rozkłada się ostrożnie za pomocą 250 ml wody (reakcja silnie egzotermiczna). Jeszcze ciepłą ciecz przelewa się z kolby do rozdzielacza. Dolną warstwę (stęż. roztwór NaOH) oddziela się (*3*), a górną (reszta toluenu i 2-aminopirydyna) przenosi do kolby destylacyjnej i destyluje pod zwykłym ciśnieniem. Najpierw destyluje toluen, którego odzyskuje się jeszcze ok. 100 ml, następnie zbiera się frakcję wrzącą w temp. 190—215°.

Warstwę dolną ekstrahuje się eterem. Wyciąg eterowy łączy się z przedgonem pierwszej destylacji (do temp. 190°) zawierającym głównie toluen. Destylat ten wytrząsa się z 20 ml 10-proc. kwasu solnego, oddziela toluen (*4*), kwaśny roztwór ekstrahuje niewielką ilością eteru w celu usunięcia resztek toluenu, następnie alkalizuje silnie wodorotlenkiem sodowym i ekstrahuje eterem. Oba wyciągi eterowe łączy się, odpędza eter i destyluje. Można w ten sposób uzyskać jeszcze ok. 10—15 g 2-aminopirydyny, którą łączy się z frakcją główną (temp. 190—215°) i destyluje drugi raz. Frakcja wrząca w granicach temp. 202—207° jest praktycznie czystą 2-aminopirydyną.

Wydajność: 165—175 g (69—74% wyd. teor.).

Uwagi

1. Pirydyna powinna być czysta (*tw.* 115°) i absolutnie sucha. Obecność wilgoci powoduje niepotrzebne zużycie odpowiednio większej ilości amidku sodowego. Toluen musi być również zupełnie suchy.

2. Reakcję można również prowadzić bez wstrząsania kolbą, wydajność jest jednak wyraźnie mniejsza.

3. Rodzielając warstwy należy uważać, aby do cieczy poddawanej destylacji nie dostała się dolna warstwa stęż. roztworu NaOH, gdyż spowodowałoby to zesmolenie się produktu podczas destylacji i wpłynęło ujemnie na wydajność.

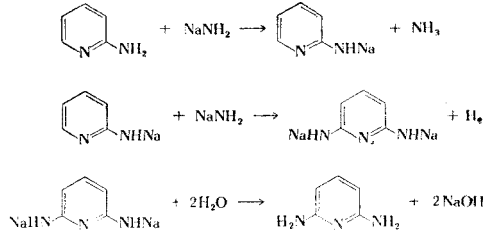
4. Odzyskany toluen może być użyty do ponownej reakcji po dokładnym osuszeniu bezw. chlorkiem wapniowym i sodem.

Metody otrzymywania

2-Aminopirydynę można otrzymać z pirydyny i amidku sodowego w toluenie [Cziczibabin, Seide, Ż. fiz. chim. obszcz. **46,** 1216 (1914); pat. niem. 374291, 362446] lub z kwasu 6-aminonikotynowego przez ogrzanie powyżej temperatury topnienia i równoczesną dekarboksylację [Marckwald, Ber. **26,** 2187 (1893); Ber. **27,** 1317 (1894)], albo z amidu kwasu pikolinowego przez degradację Hoffmanna [H. Meyer, Monatsh. **15,** 164 (1894); Camps, Arch. Pharm. **240,** 354 (1902)], lub z 2-bromopirydyny przez amonolizę [Hertog, Wibaut, Rec. trav. chim. **51,** 381 (1932)].

64. 2,6-DWUAMINOPIRYDYNA

Opracowali Z. i T. Talikowie



Odczynniki

2-Aminopirydyna (patrz 63)	85 g
p-Cymen bezw.	250 ml
Amidek sodowy	115 g
Benzen	500 ml
Węgiel aktywny	5 g

Aparatura

Kolby kuliste	2 l i 500 ml
Rura szklana ϕ 2—3 cm, diug. 60—70 cm	
Łaźnia olejowa	
Chłodnica zwrotna 4-kulkowa	
Talerz z porowatej porcelany	
Kolba ssawkowa	500 ml
Lejek sitowy	
Lejek szklany z dnem porowatym	

85 g (0,9 mola) świeżo przedestylowanej 2-aminopirydyny, 250 ml bezw. p-cymenu oraz 115 g (ok. 3 moli) dobrze sproszkowanego amidku

sodowego wprowadza się do kolby kulistej z szeroką szyją, poj. 2 l. Otwór zatyka się korkiem, w którym osadzona jest rura szklana o przekroju 2—3 cm i dług. 60—70 cm, stanowiąca chłodnicę zwrotną. Mieszaninę ogrzewa się najpierw na łaźni olejowej w temperaturze łaźni 140—160° w ciągu 2 godz.; następuje wydzielanie się amoniaku. Następnie podnosi się temperaturę łaźni do 180—190° i utrzymuje się ją w ciągu ok. 6—7 godz. W temperaturze powyżej 160° zaczyna wydzielać się wodór; pod koniec reakcji wydzielanie wodoru ustaje. Po oziębieniu przewraca się kolbę do góry dnem i utrwala w tej pozycji na przeciąg 2—3 godz. Prawie całkowita ilość p-cymenu odcieka i można go użyć do następnej reakcji. Pochodną sodową rozkłada się małymi porcjami wody. Po ostygnięciu krystalizuje 2,6-dwuaminopirydyna, którą odsącza się na lejku z dnem porowatym, przemywa niewielką ilością zimnej wody i odciska na porowatym talerzu w celu całkowitego wysuszenia. Produkt krystalizuje się z benzenu z dodatkiem węgla aktywnego (*1*).

Wydajność: 70—78 g (71—79% wyd. teor.). *Tt.* wynosi 119—121°.

Uwagi

1. Do krystalizacji należy użyć pewnego nadmiaru benzenu i sączyć przez sączek fałdowany, gdyż 2,6-dwuaminopirydyna bardzo łatwo krystalizuje i zatyka sączek utrudniając tym samym sączenie.

Metody otrzymywania

2,6-Dwuaminopirydynę można otrzymać bezpośrednio z pirydyny stosując nadmiar amidku sodu [Czliczibabin, Seide, Ż. fiz. chim. obszcz. **46**, 1261 (1914)] lub z kwasu dwupikolinowego przez degradację Curtiusa [Meyer, Mally, Monatsh. **33**, 393 (1912)].

XI A. REAKCJA FRIEDLA-CRAFTSA

Opracowała J. Delesówna

Chlorowcoalkany i halogenki kwasowe pod wpływem bezwodnego chlorku glinowego kondensują się ze związkami aromatycznymi, przy czym wodór w pierścieniu aromatycznym zostaje podstawiony alkilem lub acylem.

$$C_6H_6 + RCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5R + HCl \qquad [1]$$

$$C_6H_6 + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COR + HCl \qquad [2]$$

Za pomocą reakcji [1] otrzymuje się przeważnie alkilowane węglowodory aromatyczne; reakcja [2] ma szerokie zastosowanie jako jedna z najogólniejszych metod otrzymywania ketonów aromatycznych.

Reakcję Friedla-Craftsa prowadzi się najczęściej wobec chlorku glinowego, oprócz niego bywają stosowane następujące halogenki uszeregowane według malejącej czynności katalitycznej:

$$AlCl_3 > FeCl_3 > SnCl_4 > BF_3 > ZnCl_2$$

Szybkość reakcji alkilowania lub acylowania można więc w razie potrzeby regulować stosując zamiast $AlCl_3$ mniej czynny katalizator.

Niektóre kwasy, jak HF, H_2SO_4 (96-proc.), H_3PO_4 i P_2O_5, katalizują również alkilowanie układów aromatycznych. Aktywność tych katalizatorów zależy od rodzaju czynnika alkilującego. Tak więc H_2SO_4 i H_3PO_4 katalizują bardzo energicznie alkilowanie za pomocą olefin i alkoholi, natomiast alkilowanie za pomocą chlorowcopochodnych katalizują słabo.

ALKILOWANIE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

Wszystkie chlorowcopochodne alifatyczne kondensują się bardzo łatwo ze związkami aromatycznymi w obecności $AlCl_3$. Szybkość reakcji zależy jednak od rodzaju chlorowca: zmniejsza się ona w szeregu F > Cl > > Br > J [O. Calloway, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1474 (1937)]. Rzędowość użytego chlorku wpływa również na szybkość reakcji, co ilustruje następujący schemat: $R_3C > R_2CH > RCH_2 > CH_3$.

Chlorek benzylu i jego pochodne kondensują się ze związkami aromatycznymi równie łatwo jak trzeciorzędowe chlorki alifatyczne.

W wielochlorowcopochodnych wszystkie atomy chlorowca można na ogół wymienić na rodniki aromatyczne

$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 \longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}C_6H_5$$

Wyjątek stanowi czterochlorek węgla, który reaguje tylko z trzema cząsteczkami benzenu dając trójfenylochlorometan

$$3\,C_6H_6 + CCl_4 \longrightarrow (C_6H_5)_3CCl$$

Oprócz halogenków alkilowych, jako czynniki alkilujące mogą służyć także olefiny i alkohole

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_3$$

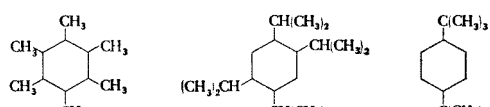
Najlepszym katalizatorem tych reakcji jest również chlorek glinowy; o ile jednak do przeprowadzenia kondensacji z halogenkami i węglowodorami nienasyconymi wystarczają niewielkie jego ilości, o tyle alkilowanie alkoholami wymaga użycia więcej niż 1 mola $AlCl_3$ na mol alkoholu. Pomiędzy chlorkiem glinowym i alkoholem zachodzi bowiem reakcja, w której biorą udział równoważniki molowe obu związków

$$C_2H_5OH + AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5OH \cdot AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5OAlCl_2 + HCl$$

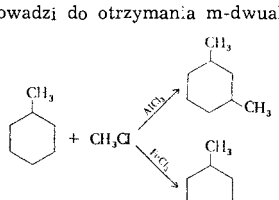
$$C_2H_5OAlCl_2 \xrightarrow{\text{ogrzanie}} C_2H_5Cl + AlOCl$$

W reakcji alkilowania benzenu nie otrzymuje się zazwyczaj produktu jednorodnego, lecz mieszaninę jedno-, dwu- i więcej podstawionych pochodnych. Przyczyną tworzenia się mieszaniny węglowodorów jest mniejsza szybkość reakcji alkilowania benzenu w porównaniu z szybkością kondensacji powstałego alkilobenzenu z obecnym jeszcze w mieszaninie reagującej chlorkiem alkilowym. Przebieg reakcji można częściowo regulować przez odpowiednie dobranie stosunków stechiometrycznych substratów. Duży nadmiar benzenu pozwala na uzyskanie dość dobrej wydajności jednoalkilobenzenu; w celu otrzymania wielopodstawionych homologów benzenu stosuje się nadmiar czynnika alkilującego. W żadnym przypadku jednak nie można całkowicie uniknąć powstawania produktów o różnym stopniu podstawienia, co obniża wydajność i nastręcza trudności przy wyodrębnianiu produktu głównego.

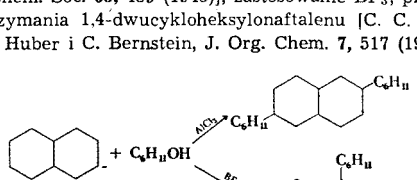
Maksymalna liczba rodników alkilowych, którą można wprowadzić do pierścienia benzenowego, zależy od ich wielkości i budowy. Wszystkie atomy wodoru w cząsteczce benzenu można podstawić rodnikami metylowymi, etylowymi i propylowymi. Rodnikami izopropylowymi można zastąpić cztery wodory w pierścieniu, a trzeciorzędowymi grupami izobutylowymi — tylko dwa.



Położenie podstawników wprowadzonych do pierścienia benzenowego zależy od warunków reakcji i rodzaju katalizatora. W niskiej temperaturze i wobec mniej aktywnych katalizatorów, jaka $FeCl_3$ lub BF_3, powstaje głównie p-dwualkilobenzen. Wyższa temperatura i stosowanie dużych ilości $AlCl_3$ prowadzi do otrzymania m-dwualkilobenzenu



Podobny wpływ katalizatora na kierunek podstawienia zauważono w reakcjach otrzymywania dwualkilowych pochodnych naftalenu. Głównym produktem kondensacji naftalenu z cykloheksanolem prowadzonej wobec $AlCl_3$ jest 2,6-dwucykloheksylonaftalen [C. C. Price i A. J. Tomisek, J. Am. Chem. Soc. **65**, 439 (1943)], zastosowanie BF_3, prowadzi natomiast do otrzymania 1,4-dwucykloheksylonaftalenu [C. C. Price, H. H. Shafer, N. F. Huber i C. Bernstein, J. Org. Chem. **7**, 517 (1942)].



Wprowadzając do pierścienia benzenowego trzy rodniki otrzymuje się również 2 izomery; 1,2,4-trójalkilobenzen powstaje w łagodniejszych warunkach, a 1,3,5-trójalkilobenzen — w ostrzejszych warunkach reakcji [J. F. Norris i D. Rubistein, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1163 (1939)].

Pod wpływem chlorku glinowego może nastąpić nie tylko przyłączenie, ale również oderwanie alkilu od pierścienia aromatycznego. Np. pod-

czas ogrzewania mieszaniny ksylenu i benzenu tworzy się toluen. Odszczepianie się alkilów jest także powodem powstawania w reakcji Friedla-Craftsa mieszaniny produktów w różnym stopniu zalkilowanych.

Tworzenie się mieszaniny nie jest jedynym czynnikiem komplikującym alkilowanie. Doświadczenia wykazują, że podczas kondensacji związku aromatycznego z halogenkami alkilowymi o łańcuchu prostym otrzymany produkt ma zwykle łańcuch boczny rozgałęziony. Np. z benzenu i bromku propylu otrzymuje się izopropylobenzen

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Br \\ C_6H_6 + CH_3CHBrCH_3 \end{array}\right\rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$$

Podobnie z bromku n-butylu i benzenu otrzymuje się drugorzędowy butylobenzen, a z bromku izobutylu i benzenu — trzeciorzędowy butylobenzen. Izomeryzacji łańcucha węglowego można uniknąć prowadząc reakcję w temperaturach bliskich 0° [W. N. Ipatieff, H. Pines i L. Schmerling, J. Org. Chem. **5**, 253 (1940)].

Struktura otrzymanego w reakcji Friedla-Craftsa alkilobenzenu zależy niekiedy od katalizatora. Np. podczas alkilowania alkoholami pierwszorzędowymi w obecności $AlCl_3$ otrzymuje się alkilobenzen o łańcuchu normalnym; jeżeli natomiast reakcję prowadzi się wobec BF_3 lub H_2SO_4, produktem jest węglowodór o rozgałęzionym łańcuchu bocznym [W. N. Ipatieff, H. Pines i L. Schmerling, J. Org. Chem. **5**, 253 (1940)].

W wyższej temperaturze wobec $AlCl_3$ może nastąpić nie tylko przegrupowanie, ale również degradacja łańcucha węglowego. Np. trzeciorzędowy butylobenzen otrzymuje się z dobrą wydajnością z benzenu i trzeciorzędowego alkoholu butylowego wobec $AlCl_3$ w temp. 30°; natomiast w temp. 80—95° powstaje mieszanina toluenu, etylobenzenu i izopropylobenzenu [J. F. Norris i B. N. Sturgis, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1413 (1939)].

Alkilowaniu metodą Friedla i Craftsa ulegają niektóre pochodne benzenu, np. pochodne jednochlorowcowe i fenole. Chloro-, bromo- i jodobenzen alkilują się trudniej niż benzen, przy czym alkil wchodzi w położenie para lub meta w zależności od katalizatora i czynnika alkilującego. Większa liczba atomów chlorowca w cząsteczce i grupa nitrowa uniemożliwiają całkowicie alkilowanie.

Fenole i etery aromatyczne ulegają alkilowaniu z wielką łatwością. Aktywujący wpływ grupy OH lub alkoksylu w reakcji Friedla-Craftsa jest tak silny, że niweczy deaktywujące działanie grupy NO_2. Np. o-nitroanizol można przeprowadzić w pochodną alkilową, mimo że nitrobenzen nie ulega zupełnie alkilowaniu.

Związki heterocykliczne, jak tiofen, furan i pirol, ulegają również reakcji Friedla-Craftsa.

Wybór rozpuszczalnika w syntezie Friedla-Craftsa jest dość ograniczony, ponieważ wiele związków organicznych reaguje z $AlCl_3$ i innymi używanymi w tej reakcji katalizatorami. Przeważnie jako rozpuszczalnik stosuje się nadmiar węglowodoru aromatycznego, poza tym siarczek węgla, eter naftowy i nitrobenzen.

Kondensacja związku aromatycznego z czynnikiem alkilującym jest przeważnie reakcją egzotermiczną, w związku z tym konieczne jest stopniowe wprowadzanie jednego ze składników do mieszaniny reagującej. Zwykle przeprowadza się reakcję w ten sposób, że do mieszaniny związku aromatycznego, katalizatora i rozpuszczalnika wkrapla się czynnik alkilujący. Ten sposób jest lepszy niż stopniowe dodawanie katalizatora do mieszaniny substratów, jak polecają niektóre starsze przepisy, ze względu na dużą higroskopijność chlorku glinowego.

Zależnie od aktywności obydwu substratów stosuje się różne katalizatory i w różnych ilościach. Ilość chlorku glinowego używanego do kondensacji benzenu z chlorowcoalkanami waha się w granicach 0,1—0,4 mola na mol halogenku alkilu. Jeżeli katalizator reaguje z jednym ze substratów, to należy stosować taką jego ilość, aby oprócz związanego ze substratem równoważnika pozostał jeszcze pewien nadmiar niezbędny do katalizowania reakcji, jak np. w reakcji z fenolem

$$C_6H_5OH + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5OAlCl_2 + HCl$$

Substancje wyjściowe i rozpuszczalnik muszą być przed syntezą starannie osuszone, ponieważ chlorek glinowy i inne stosowane w reakcji Friedla-Craftsa katalizatory łatwo ulegają hydrolizie. Aparatura musi być również sucha i zabezpieczona przed dostępem wilgoci.

Reakcję prowadzi się zwykle w temperaturze pokojowej, a w razie silnego rozgrzewania się mieszaniny reakcyjnej oziębia się ją lodem. Przeważnie po wkropleniu czynnika alkilującego mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni wodnej przez 15—30 min. w celu zakończenia reakcji, następnie oziębia ją i rozkłada przez wylanie do mieszaniny lodu z kwasem solnym.

Rozkład powinien być przeprowadzony zaraz po zakończeniu reakcji, gdyż im bardziej przedłuża się czas zetknięcia chlorku glinowego z mieszaniną reakcyjną, tym większa jest możliwość reakcji ubocznych.

ACYLOWANIE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

Synteza ketonów metodą Friedla-Craftsa przebiega z dużo lepszą wydajnością niż alkilowanie, preparatywne zastosowanie tej metody do otrzy-

mywania ketonów jest zatem większe niż do otrzymywania alkilobenzenów. Wprowadzona do cząsteczki grupa karbonylowa utrudnia podstawienie i dzięki temu podczas kondensacji związku aromatycznego z chlorkiem kwasowym lub innym czynnikiem acylującym powstaje jednopodstawiony produkt reakcji z dobrą wydajnością.

W przeciwieństwie do izomeryzacji rodników alkilowych alifatyczne rodniki kwasowe nie ulegają przegrupowaniu w warunkach reakcji. Na ogół wszystkie chlorki kwasowe alifatyczne i aromatyczne kondensują się ze związkami aromatycznymi z wielką łatwością; pozwala to na szerokie zastosowanie metody Friedla-Craftsa do syntezy ketonów o różnej budowie

$$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$$
$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$

Fosgen i chlorek oksalilu są również stosowane jako czynniki acylujące

$$C_6H_6 + ClCOCl \longrightarrow C_6H_5COCl + HCl$$
$$2\,C_6H_6 + ClCOCl \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$
$$2\,C_6H_6 + ClCOCOCl \longrightarrow C_6H_5COCOC_6H_5$$

Produktem reakcji z fosgenem może być keton lub chlorek kwasowy zależnie od stosunków stechiometrycznych substratów. Przez kondensację związku aromatycznego z chlorkiem oksalilu powstaje α-dwuketon.

W syntezie ketonów chlorek glinowy jest również tylko katalizatorem, tak jak w reakcji alkilowania; pomimo to ilość chlorku glinowego niezbędna do kondensacji chlorku kwasowego ze związkiem aromatycznym jest dużo większa od stosowanej w reakcji otrzymywania alkilobenzenów z chlorowcoalkanów. Przyczyną tego jest tworzenie się z $AlCl_3$ i z chlorku kwasowego związku kompleksowego, w którym występują równocząsteczkowe ilości obu substancji.

$$C_6H_5COCl + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}O \ldots AlCl_3$$

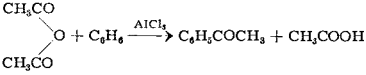
Analogiczne związki kompleksowe tworzą się z $AlCl_3$ i każdego związku organicznego zawierającego grupę karbonylową. Powstały w reakcji keton wiąże zatem również równocząsteczkową ilość $AlCl_3$. W środowisku bezwodnym kompleksy te są trwałe; keton uwalnia się dopiero podczas hydrolizy mieszaniny reakcyjnej

$$C_6H_5\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}O \ldots AlCl_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COC_6H_5 + Al(OH)Cl_2 + HCl$$

Chlorek glinowy związany koordynacyjnie z wytworzonym ketonem nie bierze udziału w reakcji; konieczne jest więc użycie takiej ilości

$AlCl_3$, aby po utworzeniu kompleksu pozostał pewien nadmiar niezbędny do katalizowania kondensacji.

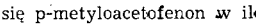
Poza chlorkami kwasowymi jako środki acylujące stosuje się bezwodniki kwasowe



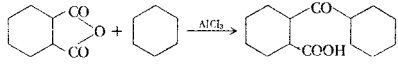
Kondensacja z bezwodnikami wymaga jeszcze większej ilości chlorku glinowego; powstający w czasie reakcji keton wiąże wprawdzie tylko jeden równoważnik $AlCl_3$, jednocześnie jednak tworzy się kwas octowy reagujący z drugim równoważnikiem katalizatora

Podczas syntezy ketonów z bezwodników należy więc stosować ponad dwa mole $AlCl_3$ na mol bezwodnika.

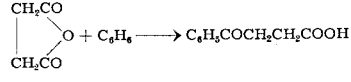
Zastosowanie bezwodnika zamiast chlorku kwasowego wpływa często korzystnie na wydajność ketonu. Podczas kondensacji toluenu z bezwodnikiem octowym otrzymuje się p-metyloacetofenon w ilości nawet większej od obliczonej stechiometrycznie w stosunku do użytego bezwodnika, zwłaszcza w obecności większego nadmiaru $AlCl_3$ [P. H. Grogins, R. H. Nagel i A. J. Stirton, Ind. Eng. Chem. **26**, 1913 (1934)]. Przyczyną dużej wydajności jest tworzenie się z powstałej w reakcji soli kwasu octowego pod wpływem $AlCl_3$ chlorku acetylu, który należy traktować jako dodatkowy czynnik acylujący



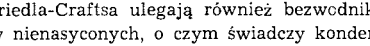
Analogicznie do bezwodników kwasów jednokarboksylowych reagują bezwodniki kwasów dwukarboksylowych. Produktami reakcji są ketonokwasy; np. z bezwodnika ftalowego i benzenu otrzymuje się kwas o-benzoilobenzoesowy



Podobnie z bezwodnika bursztynowego i benzenu powstaje kwas β-benzoilopropionowy



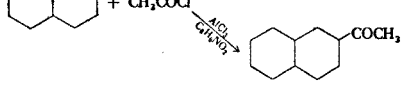
Reakcji Friedla-Craftsa ulegają również bezwodniki dwukarboksylowych kwasów nienasyconych, o czym świadczy kondensacja bezwodnika maleinowego z benzenem [H. Pechmann, Ber. **15**, 881 (1882)]



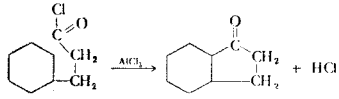
Wszystkie związki aromatyczne i heterocykliczne zdolne do kondensacji z czynnikami alkilującymi reagują również z chlorkami i bezwodnikami kwasowymi. Fenole reagują z chlorkami kwasowymi dając estry, które pod wpływem $AlCl_3$ ulegają przegrupowaniu Friesa, w rezultacie więc produktami reakcji są hydroksyketony (patrz rozdz. XI C).

Podczas acylowania jednoalkilowych i jednochlorowcowych pochodnych benzenu i eterów fenoli acyl podstawia wodór w położeniu para. Niekiedy tworzy się mieszanina orto- i para- izomerów; w żadnym jednak przypadku nie zaobserwowano podstawienia w położenie meta.

Naftalen może dać dwa izomeryczne ketony przede wszystkim w zależności od rodzaju rozpuszczalnika (CS_2 lub $C_6H_5NO_2$).



Chlorki kwasów aryloalifatycznych, których łańcuch boczny zawiera co najmniej dwa atomy węgla, przechodzą pod wpływem chlorku glinowego w ketony cykliczne



W wielu przypadkach zamknięcie pierścienia może spowodować samo ogrzanie chlorku kwasowego, nawet w nieobecności katalizatora. Wtedy jednak cyklizacja przebiega powoli; obecność chlorku glinowego znacznie ją przyśpiesza. Szybkość cyklizacji chlorków kwasów β- lub γ-aryloalifatycznych jest tak duża, że reakcję można prowadzić w benzenie jako rozpuszczalniku. Warunkiem dobrej wydajności ketonu cyklicznego jest

krótkotrwałe ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do niezbyt wysokiej temperatury (temperatura wrzenia CS_2 lub benzenu) w celu uniknięcia zesmalania się substancji.

Sposób przeprowadzenia reakcji otrzymywania ketonu nie różni się w zasadzie od metodyki pracy stosowanej podczas alkilowania. Kondensacja związku aromatycznego z czynnikiem acylującym jest, podobnie jak alkilowanie, reakcją egzotermiczną, należy więc chlorek lub bezwodnik kwasowy wkraplać stopniowo do mieszaniny związku aromatycznego i katalizatora. Po wkropleniu czynnika acylującego mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej przez 1—3 godz., a więc nieco dłużej niż w przypadku alkilowania. Przedłużanie czasu ogrzewania do chwili, gdy chlorowodór przestanie się wywiązywać, wpływa często niekorzystnie na wydajność ketonu, gdyż tworzą się wtedy wyżej wrzące produkty smoliste. Podczas syntezy acetofenonu wyodrębniono z wyżej wrzącej frakcji dypnon, produkt kondensacji dwóch cząsteczek acetofenonu $C_6H_5C(=CH_2)COC_6H_5$, powstający w razie dłuższego ogrzewania mieszaniny reakcyjnej [O. Calloway i L. Green, J. Am. Chem. Soc. **59**, 809 (1937)].

XI B. REAKCJA GATTERMANNA-KOCHA

Opracowała J. Delesówna

Metoda Gattermanna-Kocha, umożliwiająca bezpośrednie wprowadzenie grupy aldehydowej do pierścienia benzenowego, polega na działaniu mieszaniny tlenku węgla i chlorowodoru na węglowodór aromatyczny wobec chlorku glinowego i chlorku miedziawego. Prawdopodobnie z tlenku węgla i chlorowodoru tworzy się w warunkach reakcji, pod katalitycznym wpływem CuCl, chlorek formylu, który wobec $AlCl_3$ kondensuje się z węglowodorem aromatycznym (reakcja Friedla-Craftsa)

$$CO + HCl \xrightarrow{CuCl} [HCOCl]$$

$$C_6H_6 + [HCOCl] \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CHO + HCl$$

Reakcja ta ma praktyczne zastosowanie przede wszystkim do otrzymywania homologów aldehydu benzoesowego. Zależnie od warunków reakcji grupa aldehydowa może podstawić wodór w położeniu para lub meta w stosunku do alkilu. Gdy reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika, zachodzi z reguły podstawienie w położenie para [W. C. Meuly, pat. franc. 820545; Chem. Abstr. **32**, 2955 (1938)]. Natomiast produktem reakcji prowadzonej w nitrobenzenie jako rozpuszczalniku jest aldehyd m-alkilobenzoesowy [pat. niem. 403489; Frdl. **14**, 435 (1925-26)].

W syntezie aldehydów p-metylobenzoesowego i p-etylobenzoesowego nie stwierdzono reakcji ubocznych obniżających wydajność. Natomiast kondensacja izopropylobenzenu z tlenkiem węgla i chlorowodorem prowadzi do otrzymania niewielkich ilości aldehydu p-izopropylobenzoesowego, ponieważ jednocześnie tworzą się aldehydy 2,4-dwuizopropylobenzoesowy, benzoesowy i mieszanina meta- i para-dwuizopropylobenzenu. Jednoczesne alkilowanie i odalkilowanie zachodzi jeszcze w większym stopniu podczas formylowania polialkilobenzenów [L. Gattermann, Ann. **347**, 347 (1906)].

Z pochodnych chlorowcowych benzenu jedynie chlorobenzen można przeprowadzić w aldehyd p-chlorobenzoesowy, formylowanie bromobenzenu i jodobenzenu daje wyniki negatywne. Benzen kondensuje się z tlenkiem węgla i chlorowodorem wobec $AlCl_3$ w bardzo nieznacznym stopniu; często więc formylowanie homologów benzenu prowadzi się w roztworze benzenowym. Aldehyd benzoesowy można otrzymać z dobrą wydajnością stosując jako katalizator bromek glinowy zamiast chlorku glinowego.

Reakcję formylowania przeprowadza się zwykle w sposób następujący: do mieszaniny węglowodoru, chlorku glinowego i chlorku miedziawego wprowadza się w ciągu kilku godzin suchy chlorowodór i tlenek węgla. Ponieważ reakcja nie jest jednofazowa, niezbędne jest energiczne mieszanie umożliwiające zwiększenie powierzchni zetknięcia się faz. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się zwykle w granicach 35—40°. Po ukończeniu reakcji mieszaninę wylewa się na lód w celu zhydrolizowania chlorku glinowego i aldehyd oddestylowuje się z parą wodną.

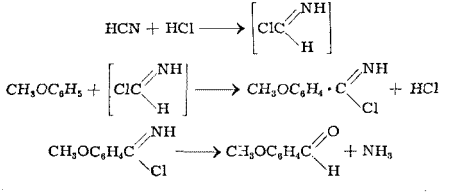
Ze względu na łatwą hydrolizę $AlCl_3$ substancje wyjściowe i aparatura muszą być przed reakcją dokładnie osuszone.

Ilość katalizatora niezbędna do uzyskania dobrej wydajności aldehydu zależy od węglowodoru aromatycznego ulegającego kondensacji. Przeważnie stosuje się mol $AlCl_3$ na mol węglowodoru. Większy nadmiar $AlCl_3$ może spowodować dalszą kondensację aż do utworzenia pochodnych antracenu lub trójfenylometanu (D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1935**, 72).

Prowadząc reakcję Gattemanna-Kocha pod ciśnieniem zwiększonym uzyskuje się dużo lepszą wydajność aldehydu. Wpływ ciśnienia zaznacza się szczególnie w przypadku formylowania benzenu i izopropylobenzenu. Aldehyd benzoesowy otrzymano z wydajnością 80% [pat. niem. 403489; Frdl. 14,435 (1925-26)], a aldehyd izopropylobenzoesowy — z wydajnością 60% [N. N. Crounse, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1263 (1949)] wówczas, gdy przeprowadzono kondensację wobec $AlCl_3$ pod zwiększonym ciśnieniem. W takich warunkach reakcji chlorek miedziawy nie jest niezbędnym katalizatorem.

Kondensacja fenoli i eterów fenoli z tlenkiem węgla i chlorowodorem nie prowadzi do otrzymania odpowiednich hydroksy- i alkoksyaldehydów aromatycznych. Związki te można jednak otrzymać bezpośrednio z fenoli lub eterów aromatycznych zastępując tlenek węgla cyjanowodorem. Katalizatorem tej reakcji jest również chlorek glinowy lub chlorek cynkowy.

Z cyjanowodoru i chlorowodoru tworzy się prawdopodobnie chlorek imidoformylu, który kondensuje się ze związkiem aromatycznym, przy czym z jednoczesnym wydzielaniem się chlorowodoru powstaje aldoimina [L. Gattermann, Ann. **357**, 313 (1907)]. Podczas ogrzewania z rozc. kwasem solnym aldoimina ulega hydrolizie na odpowiedni aldehyd

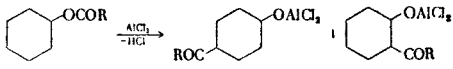


Zastosowanie cyjanowodoru zamiast tlenku węgla pozwala na uzyskanie lepszych wydajności wszystkich aldehydów, nie wyłączając aldehydu benzoesowego. Bardzo praktyczna modyfikacja metody otrzymywania aldehydów poprzez aldoiminy polega na zastąpieniu cyjanowodoru cyjankiem cynkowym [R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2373 (1923); **46**, 1518 (1924)].

XI C. PRZEGRUPOWANIE FRIESA

Opracowała T. Bisanzowa

Estry fenoli pod wpływem bezw. chlorku glinowego ulegają przegrupowaniu na o- i p-hydroksyketony [K. Fries, G. Fink, Ber. **41**, 4271 (1908)] według następującego schematu:



Metoda Friesa na ogół lepiej nadaje się do otrzymywania hydroksyketonów aromatycznych niż reakcja Friedla-Craftsa z fenolami. Powstają przy tym obok siebie oba izomery orto i para, lecz kierunek przegrupowania zależy przede wszystkim od temperatury, następnie od rodzaju stosowanego rozpuszczalnika, ilości użytego chlorku glinowego, a także od budowy samego estru. Stwierdzono na bardzo licznych przykładach, że wyższa temperatura sprzyja przegrupowaniu w położenie orto, natomiast w niższej temperaturze powstaje przeważnie izomer para. K. W. Rosenmund i Schnurr [Ann. **460**, 56 (1928)] stwierdzili, że octan m-krezylu daje w temp. 25° 80% o-hydroksyketonu, a w temp. 165° powstaje p-hydroksyketon z wydajnością 95%.

Jako rozpuszczalników używa się w tej reakcji najczęściej nitrobenzenu lub siarczku węgla, niekiedy czterochloroetanu lub chlorobenzenu. Czasem przegrupowanie prowadzi się ogrzewając wprost ester z chlorkiem glinowym. Najwyraźniejszy wpływ rozpuszczalnika na kierunek przegrupowania stwierdzono dla nitrobenzenu, który rozpuszczając znakomicie $AlCl_3$ ułatwia reakcję umożliwiając jej przebieg w niższej temperaturze, przez co sprzyja powstawaniu pochodnych para. Używając jako rozpuszczalnika siarczku węgla postępuje się na ogół w ten sposób, że po zapoczątkowaniu reakcji oddestylowuje się siarczek węgla i ogrzewa następnie do wyższej temperatury [L. Fieser i K. Bradsher, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1739, 2337 (1936)].

Ilość użytego $AlCl_3$ w stosunku do estru poddanego przegrupowaniu wynosi 1—2 moli (patrz acylowanie metodą Friedla-Craftsa) w zależności od budowy estru. Najczęściej wystarcza stosunek molowy 1 : 1 w razie jednak obecności w cząsteczce estru grupy mogącej tworzyć z $AlCl_3$ związek kompleksowy wskazane jest użycie większej ilości chlorku glino-

wego — ok. 2 mole na 1 mol estru [np. przegrupowanie gwajakolu Ch. E. Coulthard, J. Marshall, F. L. Pyman, J. Chem. Soc. **1930**, 280]. Zamiast $AlCl_3$ jako katalizator można niekiedy zastosować $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ lub BF_3.

Łatwość, z jaką estry fenoli ulegają przegrupowaniu Friesa, zależy w dużym stopniu od ich budowy, a więc zarówno od reszty kwasowej, jak i od rodzaju podstawników oraz ich położenia w pierścieniu. Doświadczenia wykazały, że najłatwiej ulegają przegrupowaniu estry niższych kwasów alifatycznych (do 5 atomów C), następnie arylowanych kwasów alifatycznych, np. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, trudniej — estry kwasu cynamonowego, a najtrudniej — estry kwasów aromatycznych (K. W. Rosenmund i Schnurr l. c.).

$$C_nH_{2n-1}CO \cdot > C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot > C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot > C_6H_5 \cdot CO.$$

Również kierunek przegrupowania zależy w pewnym stopniu od rodzaju estru. Zwiększenie rodnika alkilowego grupy estrowej sprzyja przegrupowaniu na o-hydroksyketon; np. spośród estrów m-krezolu jedynie octan da się przegrupować na p-hydroksyketon; estry wszystkich wyższych kwasów dają w tych samych warunkach pochodne orto [R. Baltzly, A. Bass, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4292 (1933)]. Budowa reszty fenolowej ma decydujący wpływ na możliwości przegrupowania. Podstawniki kierujące w położenie meta, jak np. grupy NO_2, COOH, COR itp. utrudniają, a czasem nawet hamują zupełnie reakcję. Obecność grupy NO_2 lub C_6H_5CO w położeniu orto lub para uniemożliwia reakcję; grupa COOH lub CH_3CO w położeniu orto hamuje reakcję, a w położeniu para całkowicie jej zapobiega.

W razie przegrupowania estrów fenoli z grupami alkilowymi w pierścieniu należy zawsze liczyć się z możliwością ich przesunięcia zwłaszcza na skutek ogrzewania do wyższej temperatury lub dłuższego zetknięcia z chlorkiem glinowym [K. Auvers, Ann. **464**, 293 (1928)].

Przegrupowaniu Friesa mogą również ulegać estry fenoli wielowodorotlenowych. Na przykład estry pirokatechiny przegrupowują się głównie na 4-acylopochodne; z mniejszą wydajnością powstają jednocześnie 3-acylopochodne. Można przy tym stosować zwykłą technikę postępowania, lecz lepiej równoważnikowe ilości dwuestru i pirokatechiny traktować dwukrotną molową ilością chlorku glinowego [E. Miller, W. H. Hartung, H. J. Rock, F. S. Crossley, J. Am. Chem. Soc **60**, 7 (1938)].

Wybór warunków reakcji (K. W. Rosenmund i Schnurr, l. c.) zależy więc od tego, czy produktem jej ma być para- czy orto-hydroksyketon. W celu skierowania reszty COR w położenie para najlepiej prowadzić reakcję w nitrobenzenie w temperaturze pokojowej. Ester rozpuszcza się najczęściej w nitrobenzenie a $AlCl_3$ dodaje porcjami mieszając i chłodząc,

gdyż reakcja jest egzotermiczna. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawia się w temperaturze pokojowej na czas 24—48 godz. i rozkłada związek kompleksowy produktu reakcji z $AlCl_3$ przez wylanie na lód z dodatkiem niewielkiej ilości stężonego kwasu solnego. Nitrobenzen usuwa się najwygodniej przez destylację z parą wodną. Produkt reakcji można oczyszczać przeprowadzając go w sól sodową przez zadanie roztworem wodorotlenku sodowego lub też przez ekstrakcję i destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Oddzielenia orto- od p-hydroksyketonu można najczęściej dokonać za pomocą destylacji z parą wodną, gdyż tylko o-hydroksyketony są lotne z parą wodną. Jeżeli celem przegrupowania jest uzyskanie o-hydroksyketonu, to najlepiej zapoczątkować reakcję w siarczku węgla, a następnie oddestylować go i ogrzewać przez pewien czas do temperatury od 120 do 180°.

XI D. ALKILOWANIE ZA POMOCĄ ALKOHOLU W OBECNOŚCI KWASU SIARKOWEGO

Opracował J. Sawlewicz

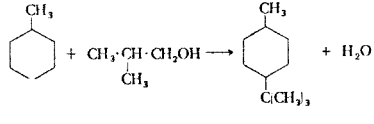
Alkilowanie węglowodorów aromatycznych można przeprowadzić za pomocą alkoholi w obecności kwasu siarkowego. Verley [Bull. soc. chim. [3] **19**, 67 (1898)] stosował dymiący (ok. 30-proc. SO_3) kwas siarkowy, otrzymując wydajność ok. 60%. R. Berg (Roczniki Chem. **14**, 1250 (1934) polepszył tę wydajność do 65—70%. Ujemną stroną stosowania oleum jest powstawanie pochodnych sulfonowych jako produktów ubocznych. M. Meyer i Bernhauer [Monatsh. **53/54**, 721 (1929)] zastosowali kwas siarkowy 70—80-proc., co pozwala na uniknięcie sulfonowania i powstawania substancji smolistych.

Reakcja alkilowania z alkoholem metylowym w ogóle nie zachodzi, a z alkoholem etylowym przebiega z trudnością. Dobre wyniki otrzymuje się natomiast z wyższymi alkoholami alifatycznymi, a najlepsze — z alkoholem benzylowym. W czasie reakcji zachodzi izomeryzacja rodnika alkoholowego, nie można więc w ten sposób wprowadzić do pierścienia rodnika o łańcuchu prostym. Alkohole pierwszorzędowe izomeryzują się na alkohole drugorzędowe, a drugorzędowe na trzeciorzędowe. Schemat reakcji jest następujący:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5CH(CH_3)_2 + H_2O$$

Łatwość alkilowania zależy od podstawników obecnych w pierścieniu, zgodnie z normalnym przebiegiem reakcji podstawiania. Grupy NO_2, SO_3H i chlorowce utrudniają, a czasem nawet uniemożliwiają, wprowadzenie alkilu. Rodnik alkilowy obecny w pierścieniu ułatwia dalsze alkilowanie, przy czym powstają głównie pochodne para. Pochodne orto tworzą się w bardzo małej ilości.

W niektórych przypadkach metoda alkilowania alkoholami ma tę wyższość nad metodą Friedla-Craftsa, że prowadzi do otrzymywania czystego izomeru para, podczas gdy w reakcji Friedla-Craftsa powstaje mieszanina izomerów para i meta. Na przykład z toluenu i alkoholu izobutylowego powstaje czysty 1-metylo-4-pseudobutylobenzen (Verley l. c.; R. Berg l. c.).



Reakcję przeprowadza się zwykle w ten sposób, że do 70—80-proc. kwasu siarkowego ogrzewanego do temp. 40—80° wkrapla się możliwie powoli energicznie mieszając, w ciągu 3—5 godz., mieszaninę węglowodoru aromatycznego i alkoholu.

65. ETYLOBENZEN

Opracował St. Porejko

$$C_6H_6 + ClCH_2CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3 + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek etylu	38 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Benzen	190 g	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek glinowy bezw.	6,65 g	2 płuczki	250 ml
Kwas solny techn.	20 g	Chłodnica zwrotna 6-kulkowa	
Kwas siarkowy techn.	150 g	Rozdzielacz	500 ml
Chlorek wapniowy	20 g	Łaźnia wodna	
		Kolba kulista z krótką szyją	500 ml
		Deflegmator Vigreux dług. 30 cm	
		Chłodnica Liebiga dług. 40 cm	
		Moździerz porcelanowy mały	

W kolbie kulistej z trzema szyjami, ustawionej na łaźni wodnej, umieszcza się 190 g (2,44 mola) benzenu i 6,65 g (0,05 mola) bezw. chlorku glinowego (*1*) roztartego dobrze w moździerzu, uruchamia się mieszadło (*2*) i ogrzewa zawartość kolby do temp. 85°. Następnie wprowadza się z butli poprzez dwie płuczki w ciągu 1,5—2 godz. 38 g (0,6 mola) chlorku etylu (*3*). Pierwsza płuczka zawiera stęż. kwas siarkowy, druga jest pusta i połączona „odwrotnie", tzn. wlot pierwszej płuczki jest połączony z butlą zawierającą chlorek etylu, wylot jej zaś łączy się z wylotem płuczki pustej. Wlot pustej płuczki łączy się z bełkotką, którą może stanowić rurka wyciągnięta szpiczasto i dochodząca do dna kolby.

Masę przepuszczonego chlorku etylu określa się ważąc co jakiś czas butlę z chlorkiem etylu. Po przepuszczeniu 38 g chlorku etylu ogrzewa się do wrzenia zawartość kolby jeszcze w ciągu jednej godziny w celu przeprowadzenia homologów benzenu o kilku grupach etylowych w jednoetylobenzen.

Po ostudzeniu przelewa się mieszaninę reakcyjną do rozdzielacza, wytrząsa się ją z 5-proc. kwasem solnym, następnie przemywa się wodą i suszy bezw. chlorkiem wapniowym. Po wysuszeniu produkt poddaje się destylacji z kolby kulistej (poj. 500 ml) z deflegmatorem Vigreux. Właściwą frakcję etylobenzenu zbiera się w temp. 133—139°.

Wydajność ok. 47 g (74% wyd. teor. w stosunku do chlorku etylu).

Etylobenzen wrze w temp. 136°. Jest to ciecz bezbarwna o zapachu podobnym do benzenu. W alkoholu i eterze rozpuszcza się w każdym stosunku. Etylobenzen ma głównie zastosowanie do produkcji styrenu. Ostatnio stosuje się go do wyrobu chloromycetyny.

Uwagi

1. Wszelkie operacje z bezw. chlorkiem glinowym należy prowadzić możliwie szybko ze względu na jego wielką higroskopijność.

2. Energiczne mieszanie jest warunkiem uzyskania dobrej wydajności.

3. Butla z chlorkiem etylu nie powinna być zbyt ciężka, aby łatwo można było oznaczyć w gramach ubytek jej masy. Zamiast butli można używać ampułek z chlorkiem etylu zanurzonych w łaźni o temperaturze gwarantującej optymalny przepływ gazu.

Metody otrzymywania

Etylobenzen metodami klasycznymi otrzymuje się z benzenu i chlorku etylu [Sölscher, Ber. **15**, 1680 (1882)] lub z benzenu i etylenu w obecności $AlCl_3$ [Chine i Reid, J. Am. Chem. Soc. **49**, 3153 (1927)] a także z bromobenzenu i bromku etylu przez działanie sodu [Tollens i Fittig, Ann. **131**, 310 (1864)] oraz przez redukcję acetofenonu amalgamowanym cynkiem i kwasem solnym [Clemmensen, Ber. **46**, 1838 (1913)].

66. ACETOFENON
(metylofenyloketon)

Opracowali J. Beer i St. Lewak

Metoda a z bezwodnika octowego

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen bezw. (100 ml)	88 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Chlorek glinowy bezw.	80 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Bezwodnik octowy (23 ml)	25 g	Chłodnica zwrotna	
Eter etylowy		Wkraplacz	
Kwas solny 10-proc.		U-rurka	
Wodorotlenek sodowy (roztwór 10-proc.)		Lejek szklany	
Siarczan magnezowy bezw.		Zlewka	1 l
Chlorek wapniowy granulowany		Zlewka	400 ml
		Rozdzielacz	
		Łaźnia wodna	
		Kolba destylacyjna	
		Chłodnica powietrzna	
		Odbieralniki	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml (*1*), zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną, wlewa się 100 ml (88 g, 1,13 mola) bezw. benzenu (*2*) i dodaje się 80 g (0,60 mola) sproszkowanego bezw. chlorku glinowego (*3*). Górny wylot chłodnicy zwrotnej zatyka się korkiem z dwoma otworami. Przez jeden z nich wprowadza się rurkę odpływową wkraplacza, drugi służy do połączenia chłodnicy zwrotnej z U-rurką napełnioną chlorkiem wapniowym. Drugi koniec U-rurki łączy się pionową rurką z odwróconym lejkiem szklanym, którego brzeg znajduje się mniej więcej 1 cm ponad powierzchnią wody zawartej w zlewce poj. 1 l. Uruchamia się mieszadło i rozpoczyna wkraplanie 25 g (23 ml, 0,25 mola) bezwodnika octowego. Kolbę chłodzi się zimną wodą (*4*). Wkraplanie powinno trwać ok. 30 min. Następnie w celu zakończenia reakcji kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 70—80° w ciągu 45 min. Ostudzoną mieszaninę reakcyjną wylewa się do 150 g wody z lodem. W przypadku wytrącenia się zawiesiny wodorotlenku glinowego dodaje się rozc. kwasu solnego aż do rozpuszczenia osadu. Następnie przenosi się mieszaninę do rozdzielacza, dodaje 50 ml eteru i oddziela warstwę benzenowo-eterową. Warstwę wodną raz jeszcze ekstrahuje się 30 ml eteru. Połączone ekstrakty płucze się kolejno wodą, 50 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego i na koniec znów wodą, po czym suszy się je bezw. siarczanem magnezowym (*5*). Po oddestylowaniu rozpuszczalników destyluje się acetofenon zbierając frakcję wrzącą w temp. 199—203°. Temperatura wrzenia czystego acetofenonu wynosi 202°.

Produkt po ochłodzeniu zestala się tworząc bezbarwne płatki o *tt.* 20°. Acetofenon nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w eterze i alkoholu.

Wydajność: 25 g (83% wyd. teor. w stosunku do bezwodnika octowego).

Uwagi

1. Cała aparatura musi być ze względu na higroskopijność chlorku glinowego starannie wysuszona. Odczynniki mogące zawierać wodę należy również osuszyć.

2. Nadmiar benzenu służy jako rozpuszczalnik.

3. Jeżeli nie rozporządza się preparatem handlowym chlorku glinu odpowiedniej jakości, powinien on być przesublimowany lub świeżo sporządzony. O otrzymywaniu chlorku glinowego w laboratorium patrz rozdz. IV B.

4. Do chłodzenia nie należy stosować lodu, ponieważ może to spowodować zestalenie się benzenu.

5. Bezwodny siarczan magnezowy można zastąpić bezw. chlorkiem wapniowym.

67. ACETOFENON

Opracowali J. Beer i St. Lewak

Metoda b z chlorku acetylu

$$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$$

Odczynniki		Aparatura
Benzen bezw.	(100 ml) 88 g	Stosuje się aparaturę taką jak w przypadku metody *a*
Chlorek glinowy bezw.	40 g	
Chlorek acetylu (patrz **144**)	(27 ml) 29 g	
Eter etylowy		
Kwas solny roztwór 10-proc.		
Wodorotlenek sodowy roztwór 10-proc.		
Siarczan magnezowy bezw.		
Chlorek wapniowy granulowany		

Reakcję prowadzi się w sposób opisany powyżej (prep. **66**) z tą tylko różnicą, że we wkraplaczu umieszcza się zamiast bezwodnika octowego 29 g (27 ml — 0,37 mola) chlorku acetylu. Dalszy przebieg czynności bez zmian.

Wydajność: 26 g (60% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Acetofenon można również otrzymać z kwasu benzoilooctowego [A. Baeyer, Ber. **15**, 2705 (1882); Beckmann, Paul, Ann. **266**, 17 (1891)] lub z jego estrów [W. H. Perkin jun., J. Chem. Soc. **45**, 175 (1884); H. Meerwein, Ann. **398**, 248 (1913)]; przez utlenienie etylobenzenu [C. Friedel, Balsohn, Bull. soc. chim. [2] **32**, 616 (1879)]; przez działanie dwuazometanu na aldehyd benzoesowy [F. Schlotterbeck, Ber. **40**, 482 (1907)] albo cynkodwumetylu na chlorek benzoilu [A. Popow, Ber. **4**, 720 (1871)], z benzamidu i jodku metylomagnezowego [C. Béis, Compt. rend. **137**, 576 (1903)] oraz przez destylację mieszaniny soli wapniowych kwasu benzoesowego i kwasu octowego [Friedel, Jahresber. **1857**, 270].

68. BENZOFENON

(dwufenyloketon)

Opracowali J. Beer i St. Lewak

Metoda a z chlorku benzoilu

$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek glinowy	35 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Benzen	120 ml	Mieszadło mechaniczne	
Chlorek benzoilu	35 g	Chłodnica kulkowa	
Chlorek wapniowy granulowany		Wkraplacz	100 ml
Kwas solny		U-rurka	

Eter etylowy	Lejek
Wodorotlenek sodowy	Zlewka 1 l
	Kolba destylacyjna 250 ml
	Chłodnica powietrzna
	Zestaw do destylacji z parą wodną

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i chłodnicę zwrotną (*1*) umieszcza się 35 g (0,25 mola) dobrze sproszkowanego, bezw. chlorku glinowego i 120 ml (106 g, 1,5 mola) bezw. benzenu (*2*). Chłodnicę zwrotną zamyka się korkiem z dwoma otworami, w jednym z nich umieszcza się wkraplacz, drugi zaś łączy się poprzez U-rurkę wypełnioną granulowanym chlorkiem wapniowym, z odwróconym lejkiem, którego krawędź znajduje się 1 cm ponad poziomem wody w zlewce poj. 1 l. We wkraplaczu umieszcza się 35 g (29 ml, 0,25 mola) chlorku benzoilu.

Po uruchomieniu mieszadła powoli wkrapla się chlorek benzoilu tak, aby reakcja nie przebiegała zbyt gwałtownie. Po skończeniu wkraplania kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej (temp. ok. 50°) tak długo, aż niemal całkowicie ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Mieszanina reagująca przybiera barwę ciemnobrązową. Przelewa się ją do kolby destylacyjnej i oddestylowuje z łaźni wodnej nadmiar benzenu. Jeszcze ciepłą pozostałość wlewa się do 200 g wody z lodem i dodaje kilkanaście ml stęż. kwasu solnego w celu rozpuszczenia osadu. Resztę benzenu oddestylowuje się z parą wodną (najlepiej z tej samej kolby), a pozostałość ekstrahuje eterem. Wyciąg eterowy wytrząsa się z 50 ml 5-proc. wodorotlenku sodowego, a następnie suszy chlorkiem wapniowym (*3*) i odparowuje eter. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem zwykłym w temp. 297° albo, chcąc otrzymać produkt o większej czystości, pod ciśnieniem zmniejszonym zbierając frakcję wrzącą w $170—175°_{15}$.

Wydajność: 30—35 g (65% wyd. teor.)

Produkt krzepnie po ostygnięciu tworząc bezbarwne płytki o *tt.* 48°; rozpuszcza się w alkoholu i eterze.

Uwagi

1. Ze względu na higroskopijność chlorku glinowego aparatura musi być całkowicie sucha, a odczynniki bezwodne.

2. Chlorek glinowy powinien być świeżo sporządzony lub przesublimowany. Nadmiar benzenu potrzebny jest jako rozpuszczalnik, można go zastąpić innym obojętnym rozpuszczalnikiem, np. siarczkiem węgla.

3. Chlorek wapniowy można zastąpić bezw. siarczanem magnezowym, węglanem potasowym itp.

Metody otrzymywania

Benzofenon można otrzymać z benzenu i chlorku benzoilu w obecności chlorku glinowego [J. Friedel, J. M. Crafts, Ann., chim. [6] **1**, 510 (1884)] lub chlorku żelazowego [M. Nencki, E. Stöber, Ber. **30**, 1786 (1897)], z benzenu i fosgenu w obecności chlorku glinowego [J. Friedel, J. M. Crafts, Ador, Ber. **10**, 1854 (1877); J. Friedel, J. M. Crafts, Ann. chim. [6] **1**, 518 (1884)]; przez suchą destylację benzoesanu wapniowego [Peligot, Ann. **12**, 41 (1834); Chancel, Ann. **72**, 279 (1849) z kwasu benzoesowego (lub bezwodnika benzoesowego), benzenu i pięciotlenku fosforu [M. Kollarits, V. Merz, Z. f. Chem. **1871**, 705; Ber. **6**, 537 (1873)] albo przez utlenienie dwufenylometanu [Th. Zincke, Ann. **159**, 377 (1871)]. Otrzymywanie benzofenonu przez reakcję czterochlorku węgla z benzenem w obecności chlorku glinowego daje bardzo dobre rezultaty [C. S. Marvel, W. M. Sperry, Org. Synth. **8**, 26].

69. BENZOFENON

Opracował M. Leplawy

Metoda b z czterochlorku węgla

$$2\,C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2CCl_2 + 2\,HCl$$

$$(C_6H_5)_2CCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen bezw. nie zawierający tiofenu	156 g	Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Czterochlorek węgla	700 g	Chłodnica zwrotna	
Chlorek glinowy bezw.	134 g	Wkraplacz	
Benzen	50 ml	Mieszadło mechaniczne	
Siarczan magnezowy bezw.		Rurka z $CaCl_2$	
		Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
		Zestaw do destylacji z parą wodną	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszcza się 134 g (1 mol) sproszkowanego, bezw. chlorku glinowego i 450 g (część ogólnej ilości 700 g — 4,5 mola) suchego czterochlorku węgla (*1*). Wylot chłodnicy łączy się z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru za pośrednictwem rurki z chlorkiem wapniowym. Kolbę oziębia się w naczyniu z wodą i lodem. Po uruchomieniu mieszadła i oziębieniu mieszaniny w kolbie do temp. 12°

wlewa się 20 g (część ogólnej ilości 156 g — 2 mole) bezw., nie zawierającego tiofenu benzenu. Z chwilą rozpoczęcia się reakcji wydziela się chlorowodór i temperatura mieszaniny zaczyna wzrastać; kolbę należy wówczas ziębić za pomocą lodu i soli, aby uzyskać jak najbardziej intensywne chłodzenie (*2*). Kiedy temperatura po początkowym wzroście zacznie opadać, wkrapla się pozostałą ilość benzenu (136 g) rozpuszczonego w czterochlorku węgla (250 g). Początkowo należy wkraplać bardzo wolno, aby nie przerywając zapoczątkowanej reakcji pozwolić na możliwie szybkie obniżenie temperatury mieszaniny reagującej do temp. 10°. Po czym wkraplanie należy przyśpieszyć zachowując jednak stale temp. 5—10° (*3*). Przy stosowaniu odpowiedniego chłodzenia wkraplanie trwa ok. 1 godz. Po wkropleniu całej ilości benzenu miesza się jeszcze w ciągu 2 godz. utrzymując temp. ok. 10° i następnie po wyłączeniu mieszadła pozostawia na noc. Po oziębieniu zawartości kolby do temp. 5° i uruchomieniu mieszadła wkrapla się 100 ml wody z taką szybkością, aby utrzymać lekkie wrzenie czterochlorku węgla.

Nadmiar czterochlorku oddestylowuje się na łaźni wodnej, a następnie destyluje się z parą wodną w ciągu pół godziny w celu zupełnego zhydrolizowania dwufenylodwuchlorometanu. Warstwę benzofenonu oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje 50 ml benzenu. Wyciąg benzenowy i surowy benzofenon łączy się i suszy siarczanem magnezowym. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika surowy produkt reakcji destyluje się pod ciśnieniem zmniejszonym stosując nasadkę z krótkim deflegmatorem Vigreux. Benzofenon barwy słomkowej zbiera się jako frakcję wrzącą w temperaturze $170—173°_{15}$. Ponowna destylacja daje produkt bezbarwny, który po zaszczepieniu natychmiast krystalizuje.

Wydajność 154—163 g (85—90% wyd. teor. w stosunku do benzenu). Są to bezbarwne płytki topniejące w temp. 47—48°.

Uwagi

1. W celu otrzymania bezw. czterochlorku węgla handlowy produkt destyluje się i odrzuca pierwsze 10% destylatu.

2. Poniżej temp. 10° reakcja nie zaczyna się.

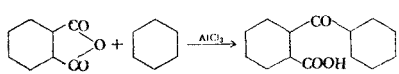
3. Chłodzenie powinno być intensywne, tak aby roztwór benzenu w czterochlorku węgla wkroplić jak najszybciej utrzymując temp. 5—10°. Poniżej temp. 5° reakcja zachodzi zbyt wolno, a powyżej temp. 10° tworzą się produkty smoliste i obniża się wydajność benzofenonu.

Metody otrzymywania

Patrz prep. **68.**

70. KWAS o-BENZOILOBENZOESOWY

Opracowała J. Delesówna



Odczynniki		Aparatura	
Bezwodnik ftalowy	29,6 g	Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
Chlorek glinowy bezw.	59 g	Kolba kulista	500 ml
Benzen	200 ml	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Benzen bezw.	120 ml	Silnik elektryczny lub turbina wodna	
Kwas solny stęż.	70 ml	Chłodnica Liebiga	
Węglan sodowy bezw.	16 g	Chłodnica zwrotna	
Benzyna lekka		Rurka z chlorkiem wapniowym	
Węgiel aktywny		Rozdzielacz	500 ml
Siarczan magnezowy		Lejek sitowy	
		Zlewka	
		Lejek zwykły	
		Kolby stożkowe	
		Kociołek do pary wodnej	

Reakcję przeprowadza się w kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z zamknięciem rtęciowym i w chłodnicę zwrotną. Górny otwór chłodnicy zamyka się korkiem z umieszczoną w nim rurką z chlorkiem wapniowym, a wylot rurki łączy z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru. Trzeci otwór kolby zamyka się szczelnie korkiem gumowym.

Do kolby wprowadza się 29,6 g (0,2 mola) bezwodnika ftalowego, nie zawierającego kwasu ftalowego (*1*) i 110 g bezwodnego benzenu (nie zawierającego tiofenu). Następnie mieszając energicznie dodaje się 59 g (0.23 mola) bezw. chlorku glinowego w czterech porcjach. Po każdorazowym wprowadzeniu chlorku glinowego należy natychmiast zamknąć szczelnie kolbę i naczynie z $AlCl_3$ (*2*). Jeżeli reakcja nie rozpocznie się po dodaniu pierwszej porcji $AlCl_3$, należy ją zapoczątkować przez słabe ogrzanie mieszaniny reakcyjnej na łaźni wodnej. Zbyt energiczny przebieg reakcji reguluje się przez chwilowe oziębianie kolby lodem. Po dodaniu całej ilości chlorku glinowego ogrzewa się mieszaninę na łaźni wodnej w temp. 70° tak długo, aż chlorowodór przestanie się wydzielać. Kolbę oziębia się i do mieszaniny dodaje stopniowo, ostrożnie lodu (ok.. 200 g) i następnie stęż. kwasu solnego w takiej ilości, aby zasadowe sole glinowe rozpuściły się (45—50 ml). Nadmiar benzenu oddestylowuje się z parą wodną wprowadzając parę przez środkowy otwór kolby i łącząc jeden z bocznych otworów z chłodnicą. Pozostały w kolbie olej po ozię-

bieniu w lodzie krzepnie na bezpostaciowy osad. Roztwór wodny dekantuje się znad osadu przez lejek sitowy, osad przemywa się przez dekantację małą ilością wody i część osadu zatrzymaną na sączku zawraca się do kolby.

Surowy kwas o-benzoilobenzoesowy przeprowadza się w sól przez dodanie gorącego roztworu 16 g bezw. węglanu sodowego w 240 ml wody. W celu przyśpieszenia reakcji zobojętnienia przepuszcza się przez kolbę strumień pary wodnej tak długo, aż osad, oprócz niewielkiej ilości wodorotlenku glinowego i produktów smolistych, ulegnie rozpuszczeniu. Do mieszaniny dodaje się kilka gramów węgla aktywnego i po kilkuminutowym gotowaniu sączy przez sączek karbowany. Przesącz oziębia się i zakwasza stęż. kwasem solnym (20—22 ml) jednocześnie silnie mieszając. Kwas wydziela się w postaci oleju, który szybko krzepnie pod wpływem oziębiania i mieszania. Po oziębieniu w lodzie osad odsącza się, przemywa małą ilością wody i suszy. Otrzymany produkt o *tt.* 94° jest mieszaniną bezwodnego kwasu o-benzoilobenzoesowego i monohydratu.

W celu otrzymania czystego kwasu o-benzoilobenzoesowego wysuszony produkt rozpuszcza się w 200 ml benzenu w kolbie kulistej poj. 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewa roztwór na łaźni wodnej. Po ostygnięciu przenosi się zawartość kolby do rozdzielacza, oddziela warstwę wodną i suszy roztwór benzenowy siarczanem magnezowym. Benzen oddestylowuje się do objętości ok. 90 ml i do gorącego roztworu dodaje stopniowo lekkiej benzyny (*tw.* 60—80°), aż nastąpi słabe zmętnienie. Roztwór oziębia się szybko wodą, a następnie chłodzi w lodzie. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy.

Wydajność: 38 g (84% wyd. teor.). *Tt.* bezwodnego kwasu wynosi 128°.

Uwagi

1. Próbka bezwodnika ftalowego ogrzana w probówce powinna stopić się bez pienienia. W przeciwnym razie należy bezwodnik ftalowy stopić w parownicy i ogrzewać stop, aż stanie się przezroczysty i przestanie się pienić. Stop studzi się w eksykatorze.

2. Zwykle poleca się stopniowe wprowadzanie czynnika acylującego do mieszaniny węglowodoru aromatycznego i chlorku glinowego. Inna kolejność dodawania substancji wyjściowych w syntezie kwasu o-benzoilobenzoesowego jest spowodowana nierozpuszczalnością bezwodnika flatowego w benzenie.

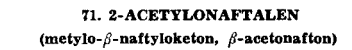
Metody otrzymywania

Kwas o-benzoilobenzoesowy otrzymuje się z bezwodnika ftalowego i benzenu wobec katalizatora chlorku glinowego [C. Friedel i M. Crafts, Ann. chim. [6] **14**, 446 (1888); H. F. Pechmann Ber. **13**, 1612 (1880)].

71. 2-ACETYLONAFTALEN

(metylo-β-naftyloketon, β-acetonafton)

Opracowali J. Beer i St. Lewak



Odczynniki		Aparatura	
Naftalen	13 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Chlorek acetylu (patrz **144**)	8 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek glinowy bezw.	18 g	Chłodnica zwrotna	
Nitrobenzen (patrz **21**)	60 g	Wkraplacz	50 ml
Eter etylowy		Rurka z $CaCl_2$	
Kwas solny 10-proc.		U-rurka	
Węglan sodowy 10-proc.		Lejek szklany	
Siarczan magnezowy bezw.		Zlewka	1 l
Chlorek wapniowy		Kolba destylacyjna	500 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Przedłużacz dwudrożny	

Reakcję prowadzi się w kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 250 ml, zaopatrzonej w uszczelnione mieszadło mechaniczne (*1*), termometr i chłodnicę zwrotną. Termometr jest osadzony tak, aby zbiornik z rtęcią znajdował się w cieczy. Wylot chłodnicy zwrotnej zatyka się korkiem, przez który przeprowadzone są rurka wkraplacza i rurka szklana łącząca chłodnicę z U-rurką wypełnioną chlorkiem wapniowym. Drugi wylot U-rurki łączy się z odwróconym lejkiem szklanym, którego brzeg znajduje się ok. 1 cm nad poziomem wody znajdującej się w zlewce poj. 1 l. Wkraplacz zatyka się korkiem z umocowaną w nim rurką z chlorkiem wapniowym.

W kolbie umieszcza się 18 g dobrze sproszkowanego, świeżo przesublimowanego chlorku glinowego i 30 g nitrobenzenu (*2*) i natychmiast uruchamia się mieszadło mechaniczne, aby zapobiec zbiciu się chlorku glinowego. Po kilku minutach mieszania chlorek glinowy przechodzi do roztworu. Wówczas rozpoczyna się dodawanie kroplami umieszczonego we wkraplaczu roztworu 13 g (0,1 mola) naftalenu i 8 g (0,1 mola) chlorku acetylu w 30 g nitrobenzenu. Prędkość wkraplania reguluje się tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przewyższała 35°, przy czym cała zawartość wkraplacza powinna być dodana w czasie ok. 75 min. Następnie ogrzewa się kolbę na łaźni wodnej do temp. 65° i utrzymuje się tę temperaturę w ciągu 15 minut. Ostudzony produkt reakcji wlewa się powoli do 150 g lodu. Zetknięciu mieszaniny reakcyjnej z lodem towarzyszy wy-

dzielanie się dużych ilości ciepła. Po roztopieniu się lodu przeprowadza się ekstrakcję 250 ml eteru (raz 100 ml i trzy razy po 50 ml). Wyciąg eterowy płucze się kolejno 50 ml 10-proc. kwasu solnego, wodą, następnie 50 ml wodnego roztworu węglanu sodowego i na koniec znów wodą. Przepłukany ekstrat suszy się bezw. siarczanem magnezowym (lub chlorkiem wapniowym), odpędza się eter, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Nitrobenzen destyluje w temp. 90—120°$_{10-12}$, a acetylonaftalen w temp. 170—180°$_{10-12}$

Wydajność: 12 g (70% wyd. teor.).

Tak otrzymany produkt zawiera małe domieszki izomeru α i nitrobenzenu i topi się w temp. ok. 40°. W celu dalszego oczyszczenia krystalizuje się go z lod. kwasu octowego albo z małej ilości ligroiny. 2-Acetylonaftalen jest bezbarwnym ciałem stałym o *tt.* 55°, rozpuszczalnym w benzenie alkoholu i eterze. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem normalnym wynosi 302°.

Uwagi

1. Cała aparatura i odczynniki muszą być suche. Obecność wody wydatnie wpływa na obniżenie wydajności reakcji.

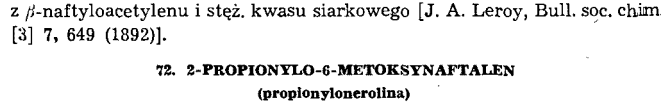
2. Reakcję prowadzi się w nitrobenzenie ze względu na jego wpływ kierujący podstawienie w pozycję β [S. M. Riwkin, Ż. obszcz. Chim. **5**, 277 (1935)].

Metody utrzymywania

Reakcje podobne do opisanej [S. M. Riwkin, l. c.], lecz prowadzone w innych rozpuszczalnikach, np. w ligroinie [O. Pampel, G. Schmidt, Ber. **19**, 2898 (1886)] lub siarczku węgla [A. Claus, P. Feist, Ber. **19**, 3180 (1886); A. Claus, Terstegen, J. prakt. chem [2] **42**, 517 (1890); M. L. Rousset, Bull. soc. chim. [3] **15**, 59 (1896)] dają jako produkt mieszaninę izomerów α i β. Rozdzielenie ich polega na wykorzystaniu różnej rozpuszczalności w alkoholu etylowym połączeń α i β-acetylonaftalenu z kwasem pikrynowym. Również mieszaninę izomerów otrzymuje się przez działanie na naftalen bezwodnikiem octowym w obecności chlorku glinowego [L. Roux, Ann. Chim. [6] **12**, 334 (1887)]. Czysty β-acetylonaftalen można otrzymać z β-naftyloacetylenu i stęż. kwasu siarkowego [J. A. Leroy, Bull. soc. chim. [3] **7**, 649 (1892)].

72. 2-PROPIONYLO-6-METOKSYNAFTALEN
(propionylonerolina)

Opracował Cz. Bełżecki



Odczynniki		
Nerolina (patrz 85)		158 g
Chlorek propionylu		106 g
Chlorek glinowy bezw.		165 g
Nitrobenzen		860 g
Kwas solny stęż.	(330 ml)	357 g
Benzen	(800 ml)	700 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 5-proc.	(900 ml)	905 g
Siarczan sodowy bezw.		50 g
Alkohol metylowy	(500 ml)	395 g
Lód		3000 g

Aparatura	
Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Mieszadło mechaniczne	
Wkraplacz	500 ml
Chłodnica zwrotna	
Garnek kamionkowy	5 l
Rozdzielacz	2 l
Kolba do destylacji substancji stałych	500 ml
Kolba kulista	6 l
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kolba stożkowa	2 l

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 2 l, umieszczonej w łaźni z lodem i solą, zaopatrzonej w mechaniczne mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, we wkraplacz poj. 500 ml i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapniowym umieszcza się roztwór 165 g (1,25 mola) bezw. chlorku glinowego (*1*) w 615 g suchego nitrobenzenu. Mieszając ochładza się mieszaninę do temp. 0—2° i wkrapla wolno utrzymując temperaturę ok. 0°, roztwór 158 g (1 mol) suchej neroliny w 245 g suchego nitrobenzenu. Po wkropleniu utrzymuje się, stale mieszając, temperaturę poniżej 0° i wkrapla powoli 106 g (1,3 mola) chlorku propionylu. Po wkropleniu usuwa się mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, dwa otwory kolby zatyka się korkami, w trzecim umieszcza się rurkę z chlorkiem wapniowym i całość wstawia do lodówki lub lodu (temp. ok. 0°) na 3—4 doby. Po upływie tego czasu gęstą, ciemnozieloną mieszaninę reakcyjną wylewa się na 3 kg drobno tłuczonego lodu z 330 ml stęż. kwasu solnego. Następuje hydroliza z wydzieleniem ciepła. Po stopieniu się lodu przenosi się całość do kolby kulistej poj. 6 l i użyty do reakcji nitrobenzen oddestylowuje się dokładnie z parą wodną. Pozostałość w kolbie rozpuszcza się w 800 ml benzenu, przelewa do rozdzielacza i wytrząsa kolejno: trzy razy z 300 ml 5-proc. roztworu NaOH, trzy razy z 300 ml 20-proc. kwasu solnego, trzy razy z 300 ml wody. Po dokładnym oddzieleniu od wody roztwór benzenowy przelewa się do kolby stożkowej i suszy 50 g bezw. siarczanu sodowego (lub magnezowego).

Następnie sączy się roztwór przez watę i destyluje z łaźni wodnej. Po oddestylowaniu całej ilości benzenu przelewa się gorącą jeszcze pozostałość do kolby do destylacji substancji stałych poj. 500 ml. Surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem w całości nie dzieląc go na frakcje. *Tw.* $140—170^{0}_{0,1}$ lub $190—230^{0}_{25}$.

Otrzymuje się jasnożółtą, krzepnącą substancję w ilości ok. 190 g o *tt.* 95—100°. W celu dalszego oczyszczenia przekrystalizowuje się ją z 500 ml metanolu.

Wydajność: 120—125 g czystego produktu (60% wyd. teor. w stosunku do neroliny).

Czysta propionylonerolina ma *tt.* 110—111°.

Uwagi

1. Chlorek glinowy użyty do reakcji musi być wysokiej jakości, co można sprawdzić badając, czy próbka średnia rozpuszcza się całkowicie w wodzie dając roztwór przezroczysty.

Metody otrzymywania

Metody otrzymywania podane przez innych autorów [J. Jacques, A. Horeau, Bull. soc. chim. **15**, 711 (1948), William, S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **72**, 925 (1950)] różnią się od podanej tylko nieco zmienionymi warunkami reakcji, jak np. temperaturą lub kolejnością dodawania odczynników.

73. FENYLODWUCHLOROFOSFINA

Opracował J. Michalski

$$C_6H_6 + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{kompleks z } AlCl_3}{C_6H_5{-}PCl_2} + HCl$$

$$\underset{\text{kompleks z } AlCl_3}{C_6H_5{-}PCl_2} + POCl_3 \longrightarrow C_6H_5{-}PCl_2 + \underset{\text{kompleks z } AlCl_3}{POCl_3}$$

Odczynniki		Aparatura	
Trójchlorek fosforu (przedestylowany)	275 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1,5 l
Chlorek glinowy bezw.	90 g	Chłodnica zwrotna	
Benzen bezw.	355 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Tlenochlorek fosforu	107 g	Rurka z $CaCl_2$	
		Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Kolba Claisena	1,5 l
		Kolba Claisena z deflegmatorem Vigreux	500 ml

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 1,5 l, umieszcza się 90 g (0,7 mola) drobno sproszkowanego bezw. chlorku glinowego, 275 g (2 mole) trójchlorku fosforu oraz 355 ml benzenu nie zawierającego tiofenu (*1*). Po uruchomieniu mieszadła kolbę ogrzewa się na łaźni powietrznej utrzymując łagodne wrzenie roztworu. Już po kilku minutach ogrzewania rozpoczyna się wydzielanie chlorowodoru oraz zauważa się tworzenie się dolnej (stale zwiększającej się) warstwy, nieco ciemniej zabarwionej od warstwy górnej. Po upływie 1,5 godz. maleje wydzielanie chlorowodoru.

temperatura cieczy, która na początku reakcji wynosiła 75°, wzrasta do 81°; ciecz staje się jednorodna. Ogrzewanie kontynuuje się przez 2,5 godzin.

Po wyłączeniu ogrzewania, nie przerywając mieszania, dodaje się przez chłodnicę 107 g, (0,7 mola) tlenochlorku fosforu. Dodanie tlenochlorku fosforu powoduje niewielki wzrost temperatury. Ciecz w kolbie chłodzi się do temp. 40° i dodaje 600 ml suchego eteru naftowego (*tw.* 60—80°). Po wyłączeniu mieszadła wytrącony mazisty kompleks tlenochlorku fosforu i chlorku glinu oddziela się przez dekantację. Mazistą pozostałość przemywa się dwukrotnie przez dekantację po 150 ml eteru naftowego (*2*). Roztwór eterowy przenosi się do kolby Claisena poj. 1,5 l chroniąc go w miarę możliwości od wilgoci. Większą część rozpuszczalnika i niezmienionych materiałów wyjściowych usuwa się przez destylację z łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przenosi się do kolby Claisena (z deflegmatorem Vigreux) i poddaje destylacji frakcyjnej. Po usunięciu resztek rozpuszczalnika i odrzuceniu przedgonu zbiera się frakcję wrzącą w temp. 90—91°$_9$. W celu uniknięcia miejscowego przegrzewania cieczy powodującego rozkład destylację należy prowadzić z łaźni olejowej.

Wydajność: 152 g (40% wyd. teor. w stosunku do trójchlorku fosforu). Produkt ma postać bezbarwnej cieczy o zapachu fosfiny.

Uwagi

1. Ze względu na toksyczne własności produktu reakcji i nieprzyjemny zapach fosfin wszystkie czynności łącznie z czyszczeniem naczyń powinno się wykonywać pod wyciągiem.

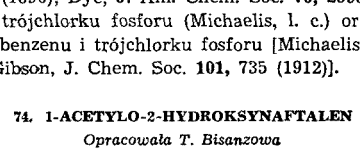
2. Myjąc naczynia kompleks tlenochlorku fosforu i trójchlorku fosforu należy rozkładać bardzo ostrożnie wodą (gwałtowna reakcja).

Metody otrzymywania

Fenylodwuchlorofosfinę można otrzymać w reakcji typu Friedla-Craftsa pomiędzy benzenem i trójchlorkiem fosforu wobec $AlCl_3$ [Michaelis, Ann. **294,** 1 (1896); Dye, J. Am. Chem. Soc. **70,** 2595 (1948)], z dwufenylku rtęci i trójchlorku fosforu (Michaelis, l. c.) oraz przez pirolizę mieszaniny par benzenu i trójchlorku fosforu [Michaelis, Ber. **6,** 601, 816 (1873); Pope i Gibson, J. Chem. Soc. **101,** 735 (1912)].

74. 1-ACETYLO-2-HYDROKSYNAFTALEN

Opracowała T. Bisanzowa



Odczynniki		Aparatura	
Octan β-naftylu (patrz **113**)	18,6 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Chlorek glinowy, sublimowany	26,6 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Nitrobenzen	100 ml	Rurka do $CaCl_2$	
Eter	500 ml	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kwas solny stęż.	30 ml	Rozdzielacz	1 l
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i rurkę z chlorkiem wapniowym rozpuszcza się 18,6 g (0,1 mola) octanu β-naftylu w 100 ml suchego nitrobenzenu (*1*). Mieszając intensywnie i chłodząc z zewnątrz lodem do jasnożółtego roztworu dosypuje się porcjami w ciągu godziny 26,6 g (0,2 mola) sproszkowanego, bezw. chlorku glinowego. Temperatura w czasie dodawania $AlCl_3$ nie powinna przekraczać 10°. Po dodaniu całej ilości $AlCl_3$ miesza się jeszcze zawartość kolby przez 0,5—1 godz., a następnie pozostawia na 48 godz. w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu ciemnobrązowy gęsty roztwór wylewa się do 400 g lodu i 30 ml stęż. kwasu solnego. Wytrąca się olej, który krzepnie w temp. 0°, a upłynnia się w miarę topnienia lodu. Po stopieniu lodu warstwę nitrobenzenu oddziela się od warstwy wodnej, którą ekstrahuje się eterem; wyciąg eterowy łączy się z warstwą nitrobenzenu. Następnie oddestylowuje się eter z łaźni wodnej, nitrobenzen — z parą wodną, a pozostałość w kolbie ekstrahuje trzykrotnie eterem. Wyciąg eterowy suszy się bezw. siarczanem sodowym; pozostałość po odpędzeniu eteru destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. 1-Acetylo-2-hydroksynaftalen wrze w temp. 160—165°$_9$ (*2*). Jest to jasnożółty olej, który po pewnym czasie krystalizuje w postaci jasnożółtych pryzmatów (*3*).

Wydajność: 13—15 g (50—60% wyd. teor.). Po krystalizacji z metanolu temperatura topnienia wynosi 64°.

Uwagi

1. Aparatura i odczynniki przed rozpoczęciem pracy muszą być dokładnie osuszone.

2. 1-Acetylo-2-hydroksynaftalen wrze w temp. 157—160°$_7$, 161—165°$_9$, 176—179°$_{17}$, 184—188°$_{24}$, 190—195°$_{28}$.

3. 1-Acetylo-2-hydroksynaftalen krzepnie bardzo powoli, nieraz dopiero po kilku tygodniach; w celu jego zidentyfikowania można otrzymać fenylohydrazon w sposób następujący: 0,5 g ketonu rozpuszcza się w możliwie niewielkiej ilości alkoholu etylowego (ok. 2 ml) i dodaje kroplami

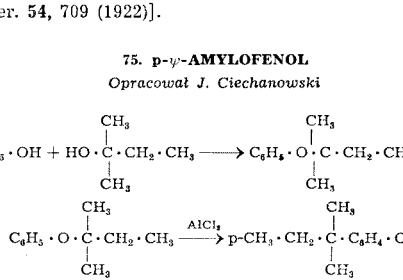
wody aż do pojawienia się zmętnienia. Następnie dodaje się 0,25 g świeżo przedestylowanej fenylohydrazyny oraz jedną kroplę kwasu octowego i lekko ogrzewa. Po ostygnięciu wytrąca się fenylohydrazon, który po krystalizacji z rozc. alkoholu etylowego topnieje w temp. 125,5—126°.

Metody otrzymywania

1-Acetylo-2-hydroksynaftalen otrzymuje się przez przegrupowanie octanu β-naftylu w siarczku węgla w obecności bezw. chlorku glinowego [K. Fries, Ber. **54**, 709 (1922)].

75. p-ψ-AMYLOFENOL

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki

Fenol (patrz **153** i **162**)		29,5 g
Alkohol amylowy trzeciorzędowy		22 g
Eter naftowy	(31 ml)	21 g
Eter etylowy	(75 ml)	55 g
Chlorek glinowy bezw.		17 g
Kwas solny stęż.	(36 ml)	43 g
Lód		
Siarczan sodowy bezw.		

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kolba stożkowa	200 ml
Chłodnica zwrotna	
Chłodnica Liebiga	
Chłodnica powietrzna	
Zlewka grubościenna	300 ml
Rozdzielacz	**500 ml**
Łaźnia wodna	
Mieszadło mechaniczne	
Zestaw do odparowywania pod zmniejszonym ciśnieniem składający się z miski i hełmu	

Suchą kolbę kulistą z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatruje się w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr. Do kolby wlewa się 22 g (0,25 mola) trzeciorzędowego alkoholu amylowego, 29 5 g (ok. 0,3 mola) fenolu i 31 ml eteru naftowego (wszystkie odczynniki muszą być zupełnie suche!), uruchamia się mieszadło i dodaje stopniowo, małymi porcjami, w ciągu ok. 25 min. 17 g bezw. chlorku glinowego (*1*). W tym czasie temperatura mieszaniny nie może przekraczać 20°. Reakcja zachodzi wówczas, gdy wydziela się chlorowodór, a mieszanina zabarwia się na kolor ciemnoczerwony. Po dodaniu całkowitej ilości chlorku glinowego miesza się zawartość kolby jeszcze w ciągu 1 godz., po czym wy

lewa ją do zlewki zawierającej 40 g potłuczonego lodu i 43 g stęż. kwasu solnego. Ciecz ekstrahuje się 3-krotnie używając za każdym razem po 25 ml eteru. Wyciąg eterowy suszy się bezw. siarczanem sodowym i sączy, następnie odpędza się eter z łaźni wodnej. Pozostałość destyluje się stosując chłodnicę powietrzną. Zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze 210—270°, którą destyluje się ponownie zbierając destylat w granicach temp. 250—265°. Frakcja ta zastyga po oziębieniu. Można ją przekrystalizować z eteru naftowego.

Wydajność: 33—37 g (ok. 80—90% wyd. teor.).

Substancja ta ma postać bezbarwnych igiełek (z wody) o *tt.* 94—95° i *tw.* 248—250°; $127{,}6^{0}_{11}$.

Wytworzenie żywicy. Mieszaninę 15,5 g p-*ψ*-amylofenolu, 16,5 g (40-proc.) formaliny oraz 1 ml 16-proc. roztworu NaOH, ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godz. Masę zobojętnia się 5-proc. roztworem kwasu octowego i starannie przemywa przez dekantację wodą. Jeżeli teraz z otrzymanego oleju oddestyluje się wodę pod zmniejszonym ciśnieniem (2), w temperaturze nie przekraczającej 35°, to otrzymuje się żywicę w stanie płynnym. Ta płynna żywica poddana dalszemu odwodnieniu pod ciśnieniem 20—30 mm przechodzi w żywicę stałą rozpuszczalną w olejach roślinnych (lnianym, rycynowym, tungowym). Podczas odwadniania żywicy należy temperaturę podnosić stopniowo, aż próbka masy wyjęta z aparatu będzie posiadała w temperaturze pokojowej konsystencję stałą; wówczas należy przerwać ogrzewanie i gorącą masę usunąć z aparatu. Przekroczenie temp. 80—85° źle wpływa na barwę żywicy.

Uwagi

1. Chlorek glinowy należy dosypywać posługując się butelką zamkniętą korkiem, w którym tkwi rurka dług. 10 cm i średnicy 1 cm, zamknięta koreczkiem. W celu dodania chlorku glinowego należy wyjąć z kolby reakcyjnej korek z termometrem oraz koreczek z butelki napełnionej $AlCl_3$ i dosypać odczynnik wstrząsając butelką.

2. W celu oddestylowania wody z płynnej żywicy pod zmniejszonym ciśnieniem nie należy używać kolby destylacyjnej, lecz trzeba stosować specjalny aparat do odparowywania składający się z miski i hełmu. Powstającej stałej masy z kolby nie można usunąć.

Metody otrzymywania

p-*ψ*-Amylofenol otrzymuje się z fenolu i alkoholu amylowego trzeciorzędowego wobec chlorku glinowego [Fischer, Grützner, Ber. **26**, 1646, (1893); Liebmann, Ber. **15**, 151 (1882); pat. niem. 17311, Frdl. **1**, 22] lub z fenolu i amylenu [Anschütz, Beckerhoff, Ber. **28**, 407 (1895) Ann. **327**, 218 (1903); Rauff, Ann, **327**, 201 (1899)] albo z fenolu i chlorku amylu [Gurewitsch, Ber. **32**, 2428 (1899)].

XII. CHLOROMETYLOWANIE

Opracował J. Kulesza

Bezpośrednie wprowadzenie grupy CH_2Cl do związku pierścieniowego nazywamy chlorometylowaniem. Reakcji chlorometylowania ulegają głównie węglowodory aromatyczne (benzen, naftalen, antracen, fenantren, dwufenyl) i wiele ich pochodnych.

Znaczenie chlorometylowania polega na możliwości łatwego otrzymania szeregu nowych pochodnych przez zastąpienie grupy CH_2Cl grupami CH_2OH, CHO, CH_2CN .... i CH_3.

Najprostszym przykładem chlorometylowania jest otrzymywanie chlorku benzylu przez działanie paraformaldehydem i chlorowodorem na benzen w obecności chlorku cynkowego wg reakcji

$$C_6H_6 + HCHO + HCl_2 \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5 \cdot CH_2Cl + H_2O$$

Mechanizm reakcji chlorometylowania nie jest dokładnie ustalony. Prawdopodobnie jej przebieg jest dwustopniowy [A. Ginsburg, W. H. C. Rueggeberg, Ind. Eng. Chem. 38, 478 (1946)]. W pierwszym stadium z aldehydu mrówkowego i chlorowodoru powstaje eter chlorometylowy

$$2\,HCHO + 2\,HCl \longrightarrow ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl + H_2O$$

który w dalszej reakcji z benzenem tworzy chlorek benzylu z wydzieleniem cząsteczki wody

$$ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl + 2\,C_6H_6 \longrightarrow 2\,C_6H_5 \cdot CH_2Cl + H_2O$$

Oprócz jednej grupy chlorometylowej można wprowadzić do pierścienia jeszcze drugą. Związki o dwóch grupach chlorometylowych powstają zawsze podczas chlorometylowania jako produkty uboczne z mniejszą lub większą wydajnością w zależności od warunków reakcji. Z benzenu otrzymuje się chlorek p-ksylilenu $p\text{-}CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$.

Produktami ubocznymi reakcji chlorometylowania są pochodne dwuarylometanu. Reakcji tej sprzyja użycie większej ilości chlorku cynkowego oraz zwiększenie czasu nasycania mieszaniny reakcyjnej chlorowodorem. Na przykład w przypadku chlorometylowania benzenu powstały chlorek benzylu reaguje z drugą cząsteczką benzenu tworząc dwufenylometan

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + HCl$$

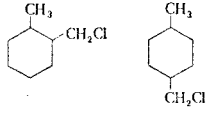
W naftalenie grupa chlorometylowa jest kierowana w położenie 1, druga w pozycję 5 [H. W. Coles, M. L. Dodds, J. Am. Chem. Soc. **60**, 853 (1938); A. R. Anderson, W. F. Short, J. Chem. Soc. **1933**, 485]. W tetrahydronaftalenie grupa chlorometylowa wchodzi do pierścienia aromatycznego głównie w pozycję β i w niewielkim stopniu w pozycję α. [G. Vavon, J. Bolle, Compt. rend. **204**, 1826 (1937), G. Vavon, J. Bolle, J. Calin, Bull. soc. chim. [5] **6**, 1025 (1939)].

Znamy szereg modyfikacji reakcji chlorometylowania. Zamiast paraformaldehydu używa się formaliny, eteru metylochlorometylowego, eteru chlorometylowego i metylalu. W wyborze odpowiedniego odczynnika kierujemy się warunkami przebiegu reakcji.

Reakcje chlorometylowania można prowadzić bez katalizatora lub w obecności najczęściej stosowanego chlorku cynkowego, albo też chlorku cynowego, chlorku glinowego, kwasu siarkowego i kwasu octowego.

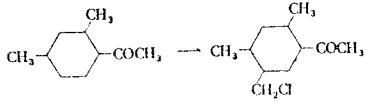
W jednoalkilowych pochodnych benzenu grupa chlorometylowa wchodzi głównie w położeniu para i w niewielkim stopniu w orto.

Z toluenu np. otrzymuje się chlorek o- i p-metylobenzylu [M. G. Blanc, Bull. soc. chim. [4] **33**, 313 (1923); G. Darzens, Compt. rend. 208, 818 (1939].



Chlorowiec w pierścieniu wpływa hamująco na przebieg chlorometylowania [M. G. Blanc, Bull. soc. chim. [4] **33**, 313 (1923)]. W razie obecności kilku atomów chlorowca reakcja w ogóle nie zachodzi [H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc. **117**, 510 (1920)]. Grupy nitrowe utrudniają również reakcję chlorometylowania. W przypadku nitrobenzenu otrzymuje się bardzo małą wydajność, natomiast m-dwunitrobenzen nie reaguje zupełnie.

Ketony na ogół są niereaktywne [H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc. **117**, 510 (1920); R. C. Fuson, C. H. Mc Keever, J. Am. Chem. Soc. **62**, 784 (1940)], natomiast uaktywnia je obecność grup alkilowych. Chlorometylowanie np. 2,4-dwumetyloacetofenonu przebiega z wydajnością 58% [R. C. Fuson, C. H. Mc Keever, J. Am. Chem. Soc. **62**, 784 (1940)].



Fenole reagują tak energicznie, że na skutek dużej szybkości reakcji powstają różne produkty polimeryzacji. W celu pokonania tych trudności przeprowadza się je często w estry przez działanie chlorowęglanu etylu, gdyż węglany etyloarylowe ulegają również chlorometylowaniu [M. Sommelet, Bull. soc. chim. [4] **53**, 853 (1933); M. Sommelet, J. Marszak, Compt. rend. **198**, 2256 (1934)].

Obecność grupy nitrowej w fenolu znacznie łagodzi przebieg reakcji i pozwala na otrzymanie określonych produktów [R. C. Fuson, C. H. Mc Keever, J. Am. Chem. Soc. **62**, 784 (1940)].

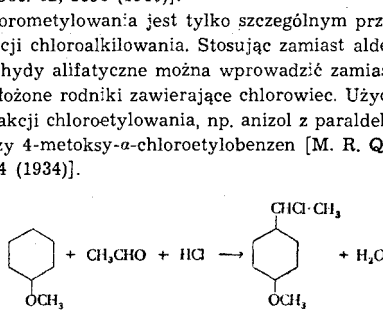
Etery fenolowe są związkami bardzo czynnymi, mimo to wyodrębnienie produktów reakcji chlorometylowania jest możliwe [G. Vavon, J. Bolle, Compt. rend. **204**, 1826 (1937)].

Aminy aromatyczne reagują bardzo łatwo, ze względu jednak na szybki przebieg kondensacji grupy chlorometylowej z grupą aminową nie można wyodrębnić pochodnej chlorometylowej [E. C. Wagner, J. Am. Chem. Soc. **55**, 724 (1933)].

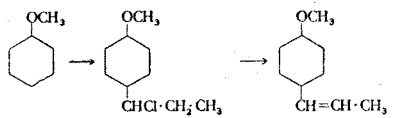
Taki sam wpływ podstawników na chlorometylowanie przejawia się w związkach o pierścieniach skondensowanych.

Analogiczną reakcją do chlorometylowania jest bromometylowanie i jodometylowanie. W obu tych przypadkach używa się odpowiednich chlorowcowodorów zamiast chlorowodoru [H. Stephens, W. F. Schort, G. Gladding, J. Chem. Soc. **117**, 510 (1920); R. B. Sandin, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3098 (1940)].

Reakcja chlorometylowania jest tylko szczególnym przypadkiem ogólnego typu reakcji chloroalkilowania. Stosując zamiast aldehydu mrówkowego inne aldehydy alifatyczne można wprowadzić zamiast grupy CH_2Cl inne bardziej złożone rodniki zawierające chlorowiec. Użycie paraldehydu prowadzi do reakcji chloroetylowania, np. anizol z paraldehydem i chlorowodorem tworzy 4-metoksy-α-chloroetylobenzen [M. R. Quelet, Bull. soc. chim. [5] **1**, 904 (1934)].



Anizol z aldehydem propionowym i chlorowodorem (chloropropylowanie) daje anetol tworzący się na skutek łatwego odszczepiania się chlorowodoru z 4-metoksy-α-chloropropylobenzenu [M. R. Quelet, Bull. soc. chim. [5] **7**, 196 (1940)].



Chloroalkilowanie zachodzi najlepiej z niższymi aldehydami, wyższe homologi reagują trudniej.

76. CHLOREK BENZYLU
(chlorometylowanie benzenu)

Opracował J. Kulesza

$$C_6H_6 + HCHO + HCl \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2Cl + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzen	100 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Formalina 40-proc.	25 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek cynkowy bezw.	25 g	Chłodnica zwrotna	
Sól kuchenna	50 g	Rurki szklane	
Kwas siarkowy	80 g	Rozdzielacz	500 ml
Kwas siarkowy (do płuczki)		Zestaw do wywiązywania chlorowodoru	
Kwaśny węglan sodowy	10 g	2 płuczki	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 500 ml zaopatruje się w szybkoobrotowe mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym (*1*), chłodnicę zwrotną i rurkę zgiętą pod kątem prostym, służącą do doprowadzania chlorowodoru i sięgającą jednym końcem prawie do dna naczynia. Drugi koniec rurki połączony jest za pośrednictwem dwóch szeregowo ustawionych płuczek z aparatem do wywiązywania chlorowodoru. Pierwsza płuczka jest pusta, druga natomiast, połączona bezpośrednio ze źródłem chlorowodoru, napełniona jest do 1/4 objętości stęż. kwasem siarkowym.

W kolbie umieszcza się 25 g (0,33 mola) 40-proc. formaliny, 100 g (1,3 mola) benzenu i 25 g (0,18 mola) sproszkowanego bezw. chlorku cynkowego. Kolbę ustawia się na łaźni wodnej w ten sposób, żeby poziom wody w łaźni był na równej wysokości z poziomem mieszaniny reakcyjnej w kolbie. Łaźnię ogrzewa się do temp. 70° i po uruchomieniu mieszadła przepuszcza się przez mieszaninę dość silny strumień chlorowodoru tak długo, aż gaz przestanie być absorbowany (ok. 40 min.).

Po skończonej reakcji oziębiony produkt przelewa się do rozdzielacza i po oddzieleniu warstwy wodnej przemywa się go 50 ml zimnej wody,

następnie dwukrotnie biorąc po 25 ml nasyconego roztworu węglanu sodowego i jeszcze raz 20 ml wody (*2*).

Po wysuszeniu produktu reakcji bezwodnym chlorkiem wapniowym oddestylowuje się benzen z kolby Claisena pod zwykłym ciśnieniem, a następnie po częściowym ostudzeniu destyluje się pozostałość pod ciśnieniem zmniejszonym. Frakcję chlorku benzylu zbiera się w temp. 63—65°/12.

Wydajność: 25—29 g (60—69% wyd. teor. w stosunku do aldehydu mrówkowego).

W pogonie znajdują się niewielkie ilości chlorku p-ksylilenu i dwufenylometanu.

Uwagi

1. W przypadku niezbyt silnego mieszania cieczy wydajność chlorku benzylu znacznie spada z powodu niecałkowitego przereagowania formaliny.

2. W czasie przemywania należy zwrócić uwagę na dokładne usunięcie soli cynku, w przeciwnym bowiem razie produkt w czasie destylacji ulega zesmoleniu.

Jeżeli podczas przemywania chlorku benzylu tworzy się emulsja, należy dodać 10—15 ml benzenu.

Metody otrzymywania

Patrz prep. 5.

77. CHLOREK p-KSYLILENU

Opracował J. Tomaszewski

$$2\,CH_2O + 2\,HCl \longrightarrow ClCH_2OCH_2Cl + H_2O$$

$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2Cl + ClCH_2OCH_2Cl \longrightarrow 2\,p\text{-}CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Formalina, roztwór 30-proc.	680 g	2 płuczki z płytką porowatą	750 ml
Chlorek wapniowy bezw.	10 g	Zestaw do wywiązywania chlorowodoru (kolba ok. 4 l)	
Chlorek benzylu (patrz 5 i 6)	270 g	Garnek	5 l
Chlorek sodowy } do wywiązywania		Rozdzielacz	1 l
Kwas siarkowy } chlorowodoru		Kolba kulista z czterema szyjami	1 l
Chlorek cynkowy bezw.	180 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	500 g	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
		Flaszka Wulfa	1 l
		Fleometr	
		Wieżyczka z watą szklaną	
		Płuczka zwykła	

2 lejki z dnem porowatym ∅ 8 cm, 4 cm	
5 kolb stożkowych	1 l
2 kolby stożkowe	500 ml
2 kolby stożkowe	300 ml
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 1 l)	
Zestaw do destylacji zwykłej (kolba 250 ml)	
2 kolby ssawkowe	1 l i 250 ml

A. Eter chlorometylowy

Dwie zważone płuczki poj. ok. 750 ml, z płytkami ze szkła porowatego, zawierające po 340 g (3, 4 mola) 30-proc. formaliny, połączone szeregowo umieszcza się w kąpieli z lodem i łączy z aparatem do wytwarzania chlorowodoru. Przez płuczki przepuszcza się silny strumień chlorowodoru aż do chwili uzyskania przyrostu ciężaru płuczek ok. 270 g; wymaga to od 2,5—3 godz. czasu dla pierwszej płuczki, a następnie jeszcze ok. 2 godzin dla drugiej.

Po ukończeniu reakcji oddziela się dolną warstwę eterową (*1*) w rozdzielaczu i suszy ją bezw. chlorkiem wapniowym (10 g). Osuszony eter użyć można w stanie surowym do następnej reakcji chlorometylowania.

Wydajność: ok. 115—120 g eteru surowego z jednej płuczki (ok. 60% wyd. teor.).

Jest to bezbarwna ciecz o drażniącej woni, dymiąca na wilgotnym powietrzu (*2*).

Uwagi

1. Podczas nasycania handlowej formaliny (zawierającej metanol) chlorowodorem tworzą się oprócz eteru chlorometylowego pewne ilości następujących związków: eter metylochlorometylowy $ClCH_2O\text{-}CH_3$, dwu(chlorometoksy)metan $CH_2(OCH_2Cl)_2$ i eter chlorometoksymetylowy $O(CH_2OCH_2Cl)_2$.

2. Eter chlorometylowy działa żrąco na naskórek, należy więc przy pracy używać rękawic gumowych i wszelkie czynności wykonywać pod wyciągiem (eter chlorometylowy używany był jako gaz bojowy).

Metody otrzymywania

Eter chlorometylowy otrzymuje się przez nasycanie formaliny chlorowodorem [Litterscheid, Ann. **316**, 171 (1901); Litterscheid i Timme, Ann, **334**, 8 (1904)].

B. Chlorek p-ksylilenu

W kolbie kulistej z 4 szyjami, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, termometr i rurkę wlotową do wprowadzania chlorowodoru sięgającą do dna kolby, umieszcza się 270 g (1,54 mola) chlorku benzylu, 230 g (2 mole) surowego eteru chlorometylowego i 180 g (1,32 mola) bezw. chlorku cynkowego. Wylot chłodnicy zwrotnej łączy się z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru. Rurkę wlotową łączy się z przyrządem do wytwarzania chlorowodoru za pomocą flaszki Wulfa, fleometru, wieżyczki z watą szklaną i płuczki osuszającej z kwasem siarkowym. Po uruchomieniu mieszadła przepuszcza się chlorowodór z przeciętną szybkością ok. 1,2 l/min. Jednocześnie ogrzewa się zawartość kolby na łaźni wodnej do temp. 60°. Czas trwania reakcji wynosi 65 min. Po zakończeniu reakcji usuwa się palnik i przerywa przepuszczanie chlorowodoru (*1*). Zawartość kolby po ostygnięciu sączy się przez lejek sitowy (2), odsączony osad chlorku p-ksylilenu przemywa się kilkakrotnie wodą o temp. 40° i następnie o temp. 70° zbierając przesącz do osobnego naczynia. W ten sposób usuwa się dwufenylometan i chlorek o-ksylilenu (*3*), które w stanie ciekłym przechodzą do przesączu. Z pierwszego przesączu oddziela się warstwę górną, suszy chlorkiem wapniowym (20 g) i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pierwszą frakcję stanowi niezmieniony chlorek benzylu, który zbiera się w temp. do $75°_{14}$ (ok. 140 g). Następną frakcję zawierającą chlorek p-ksylilenu zbiera się w granicach temp. 120—$140°_{14}$. Frakcję tę poddaje się również oczyszczeniu od dwufenylometanu i chlorku o-ksylilenu przez przemywanie gorącą wodą i dołącza się do surowego chlorku p-ksylilenu, który oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu.

Wydajność surowego chlorku p-ksylilenu 92—96 g (ok. 51—53% wyd. teor.) w stosunku do chlorku benzylu.

Chlorek p-ksylilenu stanowi bezbarwne tabliczki o *tt.* 99°.

Uwagi

1. Aparaturę zestawia się tak, żeby móc przez przekręcenie kranu skierować strumień chlorowodoru bezpośrednio do wyciągu.

2. Sączenie należy wykonać pod wyciągiem w rękawicach gumowych ze względu na pary o własnościach żrących i łzawiących.

3. W reakcji chlorometylowania tworzą się pewne ilości dwufenylometanu (*tt.* 27°) i chlorku o-ksylilenu (*tt* 55°).

Metody otrzymywania

Otrzymywanie chlorku p-ksylilenu opracowane zostało przez J. Tomaszewskiego, W. Gustowskiego, Z. Dębickiego i W. Mirosławskiego (prace nie ogłoszone).

78. α-CHLOROMETYLONAFTALEN

Opracował J. Kulesza

$$C_{10}H_8 + HCHO + HCl \longrightarrow \alpha\text{-}CH_2Cl \cdot C_{10}H_7 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Paraformaldehyd (patrz 316)	27,5 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Naftalen	64 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas octowy lod.	68,5 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Kwas fosforowy 85-proc.	70 g		
Kwas solny stęż.	107 g	Rozdzielacz	500 ml
Węglan potasowy	45 g	Kolba stożkowa	500 ml
Eter etylowy	50 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Benzen	15 ml		

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym oraz w termometr, umieszcza się 64 g (0,5 mola) naftalenu, 27,5 g (0,92 mola) paraformaldehydu, 68,5 g (1,1 mola) lod. kwasu octowego, 70 g (0,61 mola) 85-proc. kwasu fosforowego i 107 g (1,1 mola) stęż. kwasu solnego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 85° i energicznie miesza w ciągu 6 godz. Kolba ustawiona jest na łaźni w ten sposób, ażeby poziom wody w łaźni i mieszaniny reagującej był jednakowy. Po skończonej reakcji mieszaninę ochładza się do temp. 15°, przelewa do rozdzielacza poj. 500 ml i przemywa dwukrotnie biorąc po 300 ml wody, następnie 150 ml oziębionego 10-proc. roztworu węglanu potasowego. Dokładnie oddzielony od wody produkt reakcji zadaje się 50 ml eteru i suszy w ciągu 1 godz. 10 g bezw. węglanu potasowego (*1*). Powstałą dolną warstwę wodną oddziela się i eterowy roztwór suszy się ponownie 20 g węglanu potasowego w ciągu 8—10 godz. (*2*).

Po upływie tego czasu oddestylowuje się eter z kolby Claisena pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie prowadzi się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (*3*).

Przedgon stanowi niezmieniony naftalen (10 g), destylujący w temp. 90—110°$_5$. α-Chlorometylonaftalen destyluje w temp. 128—135°$_5$ lub 148—153°$_{14}$. Wydajność 50 g (70% wyd. teor. w stosunku do przereagowanego naftalenu). W pozostałości znajduje się bis (chlorometylo) naftalen i dwu-1-naftylometan.

Uwagi

1. W roztworze eterowym znajdują się jeszcze dość znaczne ilości wody, tak że węglan potasowy rozpuszcza się i tworzy się warstwa wodna.

2. Przemywanie i suszenie musi być wykonane bardzo starannie, ponieważ obecność małych ilości wody lub kwasu powoduje w czasie destylacji zesmolenie produktu. Dla usunięcia śladów wody wskazane jest przed

oddestylowaniem eteru dodać do roztworu eterowego 15 ml benzenu jako substancji tworzącej z wodą azeotrop.

3. W celu uniknięcia zatykania przez naftalen przewodów aparatury destylacyjnej boczną rurkę kolby Claisena należy podgrzewać w czasie destylacji świecącym płomieniem palnika gazowego.

Metody otrzymywania

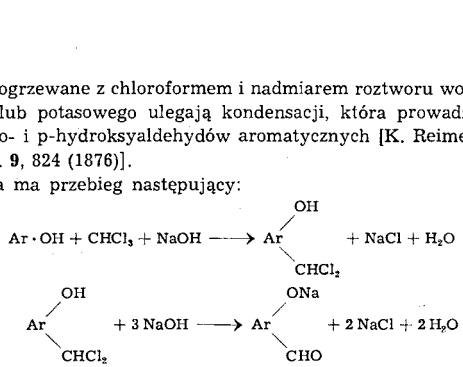
α-Chlorometylonaftalen otrzymuje się przez chlorometylowanie naftalenu za pomocą eteru metylowochlorometylowego [G. Vavon, J. Bolle, J. Calin, Bull, soc. chim. [5] **6**, 1032 (1939)], eteru chlorometyloetylowego [H. De Pommerceau, Compt. rend. **175**, 105 (1922)], formaliny i chlorowodoru (lub kwasu solnego) z kwasem lub bez kwasu siarkowego [H. W. Coles, M. L. Dodds, J. Am. Chem. Soc., **60**, 853 (1938); A. A. Szmuk, A. R. Gusewa, Dokłady Wsiesojuz. Akad. Sielsko-Choz. Nauk im. Lenina. **14**, 3 (1940); Chem. Abstr. (**1943**) 2005], trójoksymetylenu i chlorowodoru [G. Davies, A. Levy, Compt. rend. **202**, 74 (1936)]. Jako katalizator stosuje się chlorek cynkowy [A. R. Anderson, W. F. Short, J. Chem. Soc. **1933**, 485], chlorek glinowy [IGF. E. Tschunkur, F. Eichler, pat. niem. 509 149, Chem. Abstr. **1931**, 711] lub kwas fosforowy. Otrzymuje się go również przez chlorowanie α-metylonaftalenu [W. Wislicenius, H. Wren, Ber. **38**, 506 (1906)].

XIII. REAKCJA REIMERA-TIEMANNA

Opracowała T. Bisanzowa

Fenole ogrzewane z chloroformem i nadmiarem roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego ulegają kondensacji, która prowadzi do tworzenia się o- i p-hydroksyaldehydów aromatycznych [K. Reimer i F. Tiemann, Ber. **9**, 824 (1876)].

Reakcja ma przebieg następujący:



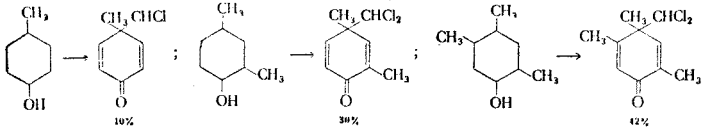
Wydajność jest najczęściej nieduża i nieraz zmienna z następujących powodów:

1. Powstające hydroksyaldehydy w środowisku alkalicznym ulegają łatwo zesmoleniu.

2. Hydroksyaldehydy reagują ponadto z fenolem, przy czym tworzą się substancje barwne typu kwasu rozolowego [K. Liebermann i F. Schwarzer, Ber. **9**, 800 (1876)].

3. Część fenolu nie wchodzi w reakcję, gdyż tworzy z chloroformem ester kwasu ortomrówkowego; po zakwaszeniu czasami odzyskuje się do 20% fenolu [F. Tiemann, Ber. **15**, 2685 (1882)].

4. Fenole posiadające grupy alkilowe w pierścieniu w położeniu orto lub para do grupy OH dają na skutek przyłączenia chloroformu związki typu chinoli zawierające chlor. Ilość wytworzonego produktu ubocznego zależy od budowy reagującego fenolu. Na przykład o- i p-krezole dają około 10%, as. -m-ksylenol — 30%, pseudokumenol — aż 42% cyklicznego ketonu zawierającego chlor [K. Auwers i G. Keil, Ber. **35**, 4207 (1902)].



Pomimo złej wydajności synteza Reimera i Tiemanna ma jednak dość szerokie zastosowanie, gdyż nadaje się do wprowadzania grupy aldehydowej do fenoli wielowodorotlenowych, hydroksyaldehydów, hydroksykwasów, a nawet do pierścienia pirolowego. Warunkiem reakcji jest niepodstawiona pozycja o- lub p- do grupy OH. Z pirokatechiny powstaje aldehyd protokatechowy [F. Tiemann i P. Koppe, Ber. **14**, 2015 (1881)], z hydrochinonu — aldehyd gentyzynowy [F. Tiemann i W. H. Max Müller Ber. **14**, 1985 (1881)]. Również niepełne etery fenoli dwuwodorotlenowych reagują z chloroformem i roztworami wodorotlenków potasowców dając aldehydy. Z gwajakolu powstaje w ten sposób wanilina [K. Reimer, Ber. **9**, 424 (1876); M. K. Traub, pat. niem. 80195]. Kwas salicylowy daje dwa aldehydy z grupami CHO w położeniach orto i para w stosunku do grupy OH [K. Reimer i F. Tiemann, Ber. **9**, 1268 (1876)].

Zgodnie ze swym charakterem chemicznym zbliżonym do charakteru fenolu pirol ulega reakcji Reimera i Tiemanna dając aldehyd α-pirolowy [H. Fischer i H. Orth, „Die Chemie des Pyrrols" I, 1934, 152].

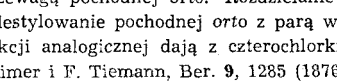
Na wydajność reakcji wpływa korzystnie użycie alkoholu zamiast wody jako rozpuszczalnika. Np. Traub ulepszył metodę otrzymywania waniliny, ogłoszoną 20 lat wcześniej przez Reimera i Tiemanna, zwiększając wydajność z 5% do niemal teoretycznej przez zastosowanie alkoholowego roztworu NaOH lub KOH zamiast wodnego. Podobnie M. R. Fosse [Bull. soc. chim. [3] **25**, 371 (1901)] zwiększył wydajność aldehydu 2-hydroksynaftoesowego-1 przez prowadzenie reakcji w roztworze alkoholowym. Użycie alkoholu pozwala na obniżenie temperatury reakcji, zmniejszenie ilości użytego do reakcji KOH i NaOH i przyśpieszenie reakcji przez ułatwienie rozkładu $CHCl_3$. W ten sposób zmniejsza się niebezpieczeństwo zesmalania się hydroksyaldehydów i możliwość powstawania produktów ubocznych.

W reakcji Reimera i Tiemanna powstają obok siebie dwie pochodne orto i para z przewagą pochodnej orto. Rozdzielanie przeprowadza się zwykle przez oddestylowanie pochodnej *orto* z parą wodną.

Fenole w reakcji analogicznej dają z czterochlorkiem węgla hydroksykwasy [K. Reimer i F. Tiemann, Ber. **9**, 1285 (1876)].

79. ALDEHYD 2-HYDROKSYNAFTOESOWY

Opracowała T. Bisanzowa



Odczynniki	
β-Naftol (patrz 155)	50 g
Alkohol etylowy	150 ml
Wodorotlenek sodowy	100 g
Chloroform	66 g
Kwas solny (d = 1,19)	100 g
Alkohol etylowy do krystalizacji	35 ml

Aparatura	
Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Wkraplacz	250 ml
Chłodnica zwrotna (ok. 6-kulkowa)	
Chłodnica Liebiga	
Rozdzielacz	500 ml
Kolba Claisena	150 ml

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz poj. 250 ml i chłodnicę zwrotną 6-kulkową, rozpuszcza się 50 g (ok. 0,35 mola) β-naftolu w 150 ml alkoholu etylowego. Następnie mieszając wlewa się roztwór 100 g NaOH (2,5 mola) w 200 g wody. Otrzymany roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej i po osiągnięciu temp. 80° rozpoczyna się wkraplanie 66 g (0,55 mola) chloroformu. Reakcja rozpoczyna się po wkropleniu kilku ml chloroformu (*1*). W tym momencie należy przerwać ogrzewanie łaźni, a wkraplanie chloroformu regulować tak, aby mieszanina reagująca ciągle wrzała, co trwa ok. 45 min. (*2*). Po wkropleniu chloroformu miesza się jeszcze ok. 1 godz.

Nadmiar alkoholu i chloroformu oddestylowywuje się zmieniwszy chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i mieszając nadal w celu uniknięcia podrzucania osadu. Następnie pozostałość w kolbie ochładza się i wciąż energicznie mieszając wkrapla stęż. kwas solny aż do uzyskania odczynu kwaśnego wobec papierka kongo, co wymaga ok. 85 ml (d = 1,19) kwasu solnego. Do wytrąconego oleju dodaje się tyle wody, aby rozpuścił się powstały w czasie reakcji chlorek sodowy, a następnie olej przenosi się do rozdzielacza. Po oddzieleniu oleju przemywa się go trzykrotnie gorącą wodą i wprowadza do kolby Claisena poj. 150 ml (*3*).

Destylując pod zmniejszonym ciśnieniem zbiera się frakcję wrzącą w temp. 175—180°$_{20}$ (160—168°$_8$). Przedestylowany produkt ma barwę żółtą, czasami zielonkawą lub różowawą. W ten sposób otrzymuje się ok. 42—47 g produktu, który należy przekrystalizować z 35 ml alkoholu etylowego. Tak oczyszczony aldehyd tworzy igły żółte o *tt.* 80—81°.

Wydajność: ok. 20—24 g (36—40% wyd. teor.).

Uwagi

1. Początek reakcji można rozpoznać po pojawieniu się przejściowego ciemnogranatowego zabarwienia, które szybko znika przechodząc w barwę ciemnobrunatną.

2. Po wkropleniu około 1/4 ilości chloroformu zaczyna się wytrącać żółta sól powstającego aldehydu.

3. Destylacja surowego nie osuszonego aldehydu jest operacją dość kłopotliwą z powodu silnego pienienia się i krzepnięcia destylatu w bocznej rurce kolby destylacyjnej. Dlatego poleca się, zwłaszcza przy otrzymywaniu niedużych ilości aldehydu, sporządzenie wyciągu eterowego lub benzenowego i osuszenie go przed destylacją. Destylację najwygodniej prowadzi się w kolbie służącej do destylacji substancji stałych.

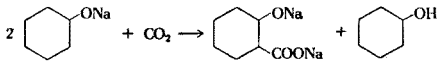
Metody otrzymywania

Aldehyd 2-hydroksynaftoesowy można otrzymać:
metodą Gattermanna z β-naftolu i HCN wobec $ZnCl_2$ [Ber. **32**, 285, (1899)];
metodą; Adamsa z β-naftolu, $Zn(CN)_2$ i bezw. HCl [J. Am. Chem. Soc. **45**, 2373 (1923)];
metodą Reimera-Tiemanna z β-naftolu i chloroformu [Bull. soc. chim. **(3) 25**, 373 (1901); Org. Synth. Vol. **22**, 63].

XIV. OTRZYMYWANIE HYDROKSYKWASÓW AROMATYCZNYCH PRZEZ KARBOKSYLOWANIE FENOLI

Opracowała H. Bojarska-Dahlig

Wprowadzenie grupy karboksylowej do cząsteczki fenolu przez działanie CO_2 znane jest jako reakcja Kolbego [J. prakt. Chem. [2] **10**, 95 (1874)], który otrzymał kwas salicylowy działając dwutlenkiem węgla na fenolan sodowy w podwyższonej temperaturze pod zwykłym ciśnieniem. Sumarycznie reakcja wyraża się równaniem, zgodnie z którym tylko połowa użytego fenolu może ulec przemianie na kwas salicylowy.



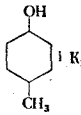
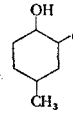
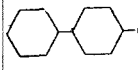
Ulepszenie tej metody przez zastosowanie ciśnienia pozwala na całkowite wykorzystanie fenolu [R. Schmitt, J. prakt. Chem. [2] **31**, 397, 405 (1885)].

Inna modyfikacja karboksylowania fenoli polega na użyciu do reakcji węglanu potasowego, który zmieszany z fenolem ogrzewa się pod ciśnieniem w obecności CO_2 [S. Marasse, pat. niem. 78708 (1894)]. Z soli potasowej fenolu pod działaniem CO_2 w niższej temperaturze otrzymuje się mieszaninę kwasów o-hydroksybenzoesowego, czyli salicylowego i p-hydroksybenzoesowego, w wyższej zaś wyłącznie pochodną para. Zjawisko to jest ogólne, obecność jonu potasowego sprzyja powstawaniu izomeru para, a obecność jonu sodowego — powstawaniu izomeru orto. Stosując tę metodę nie otrzymuje się produktów podstawienia w pozycji meta.

Reakcję karboksylowania za pomocą CO_2 zbadano na przykładzie wielu związków o charakterze fenolowym. W ten sposób można otrzymać hydroksykwasy z fenolu, naftoli i ich homologów, fenoli wielowodorotlenowych, z chlorowcofenoli, aminofenoli, a także hydroksypochodnych dwufenylu, pirydyny, chinoliny itp., co świadczy o ogólnym charakterze tej reakcji. Z wymienionych związków fenole wielowodorotlenowe z dwiema grupami hydroksylowymi w pozycji meta dają, jak stwierdził Kostanecki, hydroksykwasy nawet przez ogrzewanie z kwaśnymi węglanami w roztworach wodnych.

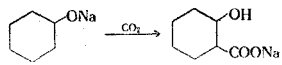
Wprowadzanie grupy karboksylowej za pomocą dwutlenku węgla nie zawsze przebiega z tak dobrą wydajnością jak w przypadku otrzymywania kwasu salicylowego z fenolu. Przebieg reakcji i jej wydajność zależy

w dużym stopniu od warunków reakcji, a przede wszystkim od temperatury, która ma wpływ na pozycję podstawienia grupy karboksylowej. Ilustrują to przytoczone przykłady.

Substrat	Temperatura w °C	Ciśnienie w at	Produkt	Wydajność w %
	180	zwykłe		do 50
	135	6		95—98
	175	6		79
	120—145	pod ciśnieniem		
	200—250	„ „		
	200—250	30		90
	215	40		86

80. KWAS SALICYLOWY

Opracowała H. Bojarska-Dahlig



Odczynniki		Aparatura
Fenol (patrz 153 i 162)	47 g	Parownica niklowa
Wodorotlenek sodowy	20,5 g	Kolba kulista z trzema szyjami 250 ml
Kwas solny ($d = 1{,}19$)	60 g	Chłodnica powietrzna

Dwutlenek węgla z butli		2 termometry (do 250°)	
Węgiel aktywny	1 g	Zlewka	500 ml
		Moździerz porcelanowy	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia ze stopem lub olejowa	

W parownicy niklowej rozpuszcza się 47 g (0,5 mola) fenolu w roztworze 20,5 g NaOH (0,51 mola) w 30 ml wody. Ogrzewając parownicę na siatce z azbestem i mieszając zawartość łopatką niklową odparowuje się wodę. Pod koniec parownicę ogrzewa się bezpośrednio świecącym płomieniem. Otrzymany w ten sposób stały fenolan sodowy rozciera się w moździerzu na proszek, który następnie suszy się jeszcze na parownicy, jednocześnie ciągle mieszając. Suchy fenolan w postaci pyłu przesypuje się do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 250 ml, umieszczonej w łaźni ze stopem Wooda (lub w łaźni olejowej). Kolba zaopatrzona jest w urządzenia doprowadzające gaz, w chłodnicę powietrzną, rurkę zawierającą $CaCl_2$ i w termometr. Łaźnię ogrzewa się do temp. 110° (temperatura wewnątrz kolby powinna nieznacznie przekraczać 100°) i w tej temperaturze rozpoczyna się doprowadzanie dwutlenku węgla osuszonego w płuczce z kwasem siarkowym i w wieży z żelem krzemionkowym (*1*). Rurka doprowadzająca CO_2 powinna znajdować się tuż nad powierzchnią fenolanu. Po upływie 1 godz. od rozpoczęcia przepuszczania CO_2 temperaturę podnosi się stopniowo w ciągu 4 godz. do 190°. W ciągu dalszych 2 godz. ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temp. 200°. Przez cały okres przepuszczania CO_2 zawartość kolby miesza się od czasu do czasu łopatką. Po ostygnięciu produkt reakcji przenosi się do zlewki, rozpuszcza w wodzie, a następnie po dodaniu 1 g węgla aktywnego ogrzewa przez 15 min. w temp. 60° i sączy na gorąco. Z przesączu strąca się kwas salicylowy za pomocą stęż. kwasu solnego. Po ochłodzeniu roztworu w wodzie z lodem sączy się go na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością wody i suszy na talerzu porcelanowym (*2*).

Wydajność surowego kwasu salicylowego ok. 34,5 g (50% wyd. teor.); kwas ten można oczyścić albo przez krystalizację wody z węglem aktywnym, albo przez destylację z przegrzaną parą wodną (temperatura 170—180°).

Oczyszczony kwas salicylowy jest bezbarwną krystaliczną substancją o tt. 156° Rozpuszcza się on w alkoholu, eterze, chloroformie; z wodnym roztworem chlorku żelazowego daje charakterystyczne fioletowe zabarwienie.

Uwagi

1. Użycie do reakcji suchego dwutlenku węgla jest istotne dla jej wydajności.

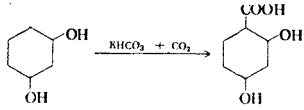
2. Kwasu salicylowego nie suszy się w suszarce ze względu na jego sublimowanie.

Metody otrzymywania

Podany sposób otrzymywania jest oparty na metodzie Kolbego [J. prakt. Chem. [2], 10, 95 (1874)], polegającej na działaniu suchego CO_2 na fenolan sodowy pod zwykłym ciśnieniem.

81. KWAS 2,4-DWUHYDROKSYBENZOESOWY (kwas β-rezorcylowy)

Opracował J. Urbański



Odczynniki		Aparatura	
Rezorcyna	50 g	Kolba kulista z krótką szyją	
Kwaśny węglan potasowy	250 g	lub kolba z trzema szyjami	1 l
lub sodowy	210 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny stęż.	225 ml	Wkraplacz	250 ml
Węgiel aktywny	10 g	Rozdzielacz	1 l
Eter		Zlewka	2 l
Dwutlenek węgla z butli		Lejek sitowy	
lub z aparatu Kippa		Łaźnia wodna	

W kolbie kulistej z krótką szyją poj. 1 l (lub w kolbie z trzema szyjami), zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i sięgającą do dna kolby rurkę doprowadzającą dwutlenek węgla ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 4 godz. roztwór 50 g (0,454 mola) rezorcyny i 250 g (2 5 mola) $KHCO_3$ (lub 210 g $NaHCO_3$) w 500 ml wody (*1*). Następnie usuwa się łaźnię wodną i ogrzewając kolbę palnikiem mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia przez 30 min.; w tym czasie przepuszcza się przez ciecz silny strumień dwutlenku węgla.

Po ostygnięciu roztwór ekstrahuje się kilkakrotnie eterem w celu usunięcia nieprzereagowanej rezorcyny.

Roztwór wodny zakwasza się 225 ml stęż. kwasu solnego (*2*) i oziębia lodem do temp. ok. 0°. Wydzielony w postaci białego osadu kwas β-rezorcylowy odsącza się i przemywa niewielką ilością zimnej wody. Wydajność surowego kwasu wynosi 50 g.

Dalsze ilości preparatu uzyskuje się ekstrahując przesącz kilkakrotnie eterem. Po oddestylowaniu eteru otrzymuje się silnie zabarwiony osad. W celu odbarwienia przekrystalizowuje się go kilkakrotnie z wrzącej wody z dodatkiem węgla aktywnego.

Uzyskany w ten sposób z przesączu produkt dołącza się do głównej masy osadu i przekrystalizowuje z 250 ml wrzącej wody z dodatkiem 5 g węgla aktywnego. Krystalizację należy prowadzić szybko chłodząc roztwór mieszaniną wody z lodem.

Wydajność czystego kwasu 2,4-dwuhydroksybenzoesowego wynosi ok. 40 g (55—60% wyd. teor.); jego *tt.* jest 216—217° (*3*).

Uwagi

1. W przypadku zastosowania mniejszej ilości wody wydajność zmniejsza się.

2. Ze względu na gwałtowne wydzielanie się dwutlenku węgla najlepiej jest czynność tę przeprowadzić używając wkraplacza z długą rurką odpływową, zanurzoną w zobojętnianej cieczy i sięgającą aż do dna zlewki. Wywiązujący się wówczas gaz miesza zawartość naczynia, co ułatwia wykonanie czynności.

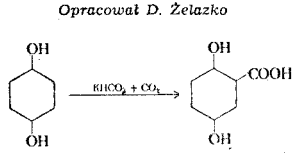
3. Kryształy suszone na powietrzu tracą w temp. 110° pół cząsteczki wody krystalizacyjnej.

Metody otrzymywania

Opisany sposób otrzymywania kwasu β-rezorcylowego oparty jest na metodzie Kostaneckiego [St. Kostanecki i A. Bystrzycki, Ber. **18**, 1984 (1885)] zmodyfikowanej przez D. A. Clibbensa [D. A. Clibbens i N. Nierenstein, Org. Synth. Coll. Vol. II, 557] oraz na podstawie pracy P. L. Couturiera [Ann. chim. [11] **10**, 570 (1938)].

82. KWAS 2,5-DWUHYDROKSYBENZOESOWY (kwas gentyzynowy)

Opracował D. Żelazko



Odczynniki		Aparatura	
Hydrochinon (patrz **197**)	30 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Gliceryna	60 g	Chłodnica zwrotna	
Kwaśny węglan potasowy	60 g	Łaźnia olejowa	
Węgiel aktywny	0,25 g	Zlewka	500 ml
Kwaśny siarczyn potasowy	0,25 g	Rozdzielacz	500 ml
Kwas solny 25-proc.		Kolba destylacyjna	100—250 ml
Dwutlenek węgla z butli		Zlewka	100 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Kolba stożkowa	200 ml

Łaźnia wodna	
Lejek z dnem porowatym lub lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	250 ml

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i rurkę szklaną sięgającą do dna i połączoną wężem kauczukowym z urządzeniem do wytwarzania dwutlenku węgla lub butlą zawierającą sprężony dwutlenek węgla — umieszcza się 60 g (0,65 mola) gliceryny, 30 g (0,27 mola) hydrochinonu i ok. 0,25 g kwaśnego siarczynu potasowego (*1*).

Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni olejowej do temp. 175—180° utrzymując tę temperaturę przez cały czas trwania reakcji. W chwili gdy temperatura wzrośnie do 175°, należy rozpocząć przepuszczanie dość silnego strumienia dwutlenku węgla. Do mieszaniny reakcyjnej, przez szyję, w której umieszczony jest termometr, małymi porcjami (*2*) wrzuca się 60 g kwaśnego węglanu potasowego. Po dodaniu całkowitej ilości kwaśnego węglanu zawartość kolby ogrzewa się przez 10—12 godz. utrzymując temperaturę w granicach 175—180°, po czym zawartość kolby wlewa się do zlewki poj. 500 ml, zawierającej 150 ml gorącej wody. Zawartość zlewki miesza się pałeczką szklaną i oziębia do temperatury pokojowej. Oziębiony roztwór przelewa się do rozdzielacza poj. 500 ml i niezmieniony hydrochinon ekstrahuje trzykrotnie, porcjami po 50 ml, 25 ml i 25 ml eteru.

Hydrochinon można odzyskać oddestylowując eter z łaźni wodnej. Pozostałość po ekstrakcji zakwasza się 15—25% kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo i kwas gentyzynowy ekstrahuje się eterem. Po odpędzeniu eteru w kolbie pozostaje surowy kwas gentyzynowy zawierający nieznaczne ilości kwasu 2,5-dwuhydroksytereftalowego.

Wydajność: 22—27 g (50—60% wyd. teor.).

Surowy kwas gentyzynowy rozpuszcza się w 50 ml wrzącej wody i odsącza nierozpuszczony, zielonkawy osad kwasu 2,5-dwuhydroksytereftalowego. Z przesączu po oziębieniu wytrąca się kwas gentyzynowy, całkowicie nadający się do dalszych reakcji (*3*). Inny sposób oddzielania kwasu gentyzynowego od kwasu 2,5-dwuhydroksytereftalowego polega na wytrącaniu go z eterowego roztworu eterem naftowym. Wówczas kwas 2,5-dwuhydroksytereftalowy pozostaje w roztworze.

Zupełnie czysty kwas gentyzynowy otrzymuje się przez kilkakrotną krystalizację z wody z dodatkiem węgla aktywnego ok. 0,25 g.

Kwas gentyzynowy tworzy białe igły (z wody); *tt.* 202°, łatwo rozpuszcza się w alkoholu i eterze; ogrzewany przez czas dłuższy powyżej

temp. 150° rozkłada się na dwutlenek węgla i hydrochinon; z roztworami chlorku żelazowego daje zabarwienie ciemnoniebieskie.

Kwas 2,5-dwuhydroksytereftalowy tworzy zielonkawy osad, który po ogrzaniu powyżej temp. 50° traci wodę i przybiera barwę żółtą. Topi się on w bardzo wysokiej temperaturze zwęglając się jednocześnie. Z chlorkiem żelazowym daje barwę czysto niebieską. W wodzie zimnej i gorącej rozpuszcza się bardzo trudno.

Uwagi

1. Dodatek kwaśnego siarczynu potasowego ułatwia otrzymanie nie zabarwionego kwasu gentyzynowego.

2. Kwaśny węglan potasowy należy dodawać możliwie szybko. Dawkowanie uzależnione jest od pienienia się mieszaniny reakcyjnej.

3. Tak otrzymany kwas gentyzynowy jest lekko szarawy, temperatura topnienia wynosi jednak częstokroć 200—202°.

Metody otrzymywania

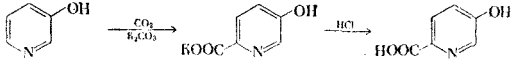
Metoda opisana powyżej oparta na pracy K. Brunnera [Ann. **351**, 321 (1907)] ma znaczenie głównie dydaktyczne. Przy jej zastosowaniu można otrzymać pochodne pirokatechiny i rezorcyny.

Kwas gentyzynowy można otrzymać z hydrochinonu przez ogrzewanie go w temp. 130° z kwaśnym węglanem potasowym w roztworze wodnym [C. Senhofer, F. Sarlay, Monatsh. **2**, 448 (1881)] oraz w sposób analogiczny przez ogrzewanie w glicerynie [K. Brunner, l. c.], przez gotowanie hydrochinonu w czterochlorku węgla z 50-proc. NaOH i odrobiną pyłu miedzianego [J. Zeltner, M. Landau, Chem. Zentr. **1913**, I, 1641], z kwasu salicylowego przez utlenienie nadsiarczanem potasowym [N. Mauthner, J. prakt. Chem. **156**, 150 (1940)].

Kwas gentyzynowy można również otrzymać przez stapianie gentyzyny z alkaliami [H. Hlasewitz, J. Habermann, Ann. **175**, 64 (1875)], hydrolizę 6-hydroksy-3-acetylo-2-metylochromonu wodorotlenkiem sodowym [R. D. Desai, C. K. Mavani], Chem. Abstr. **42**, 1914 (1948)].

83. KWAS 5-HYDROKSYPIKOLINOWY

Opracowała H. Bojarska-Dahlig



Odczynniki		Aparatura	
3-Hydroksypirydyna (patrz **157**)	31,7 g	Autoklaw ze stali kwasoodpornej (ciśnienie robocze 75 at)	250 ml
Węglan potasowy bezw.	70 g		
Kwaśny węglan sodowy	100 g	Płuczka do gazu (ciśnienie robocze 60 at)	5 l
Octan miedziowy	10 g		

Kwas solny ($d = 1,19$)	110 g	Zlewki	250 ml, 500 ml
Kwas octowy lodowaty	10 g	Kolba stożkowa	1 l
Kwas solny techn. 1,5 kg	do otrzymywania siarkowodoru	2 lejki szklane	
Piryt 0,5 kg		Lejek sitowy	
Węgiel aktywny	1 g	Kolba ssawkowa	
Dwutlenek węgla z butli		Aparat Kippa	
Żel krzemionkowy	2 kg	Płaszcz do ogrzewania lejka	

W autoklawie zaopatrzonym w wentyl wylotowy, wlotowy i gilzę do termometru, ogrzewanym elektrycznie, umieszcza się mieszaninę 31,7 g (0,3 mola) 3-hydroksypirydyny z 69,1 g (0,5 mola) suchego wyprażonego węglanu potasowego (*1*). Autoklaw po zamknięciu (*2*) łączy się przez wentyl wlotowy przewodem z płuczką, która z kolei jest połączona z butlą zawierającą dwutlenek węgla. Do płuczki wypełnionej mniej więcej do 1/3 wysokości wyprażonym żelem krzemionkowym, powinien być poprzedniego dnia wprowadzony dwutlenek węgla z butli, pod ciśnieniem ok. 50 at.

Naładowany autoklaw przepłukuje się dwukrotnie dwutlenkiem węgla z płuczki, po czym napełnia się dwutlenkiem węgla do ciśnienia 40—45 at i rozpoczyna ogrzewanie. W ciągu ok. 1,5 godz. należy temperaturę podnieść do 225°. W temperaturze tej prowadzi się reakcję w ciągu 10 godz. tak uzupełniając ładunek dwutlenku węgla z płuczki w miarę pochłaniania, aby ciśnienie w czasie reakcji wynosiło przeciętnie 40—45 at. Po ukończeniu reakcji pozostawia się autoklaw do ostygnięcia.

Następnego dnia, po usunięciu nadmiaru dwutlenku węgla przez wentyl wylotowy, otwiera się autoklaw, spieczoną masę reakcyjną po rozdrobnieniu i wydobyciu rozpuszcza się w 180—200 ml wody i zakwasza stęż. kwasem solnym aż do uzyskania odczynu kwaśnego wobec kongo (*3*), strącając kwas 5-hydroksypikolinowy w postaci jasnobrunatnych, bardzo drobnych kryształów. Po ostygnięciu roztworu do temperatury pokojowej odsącza się kwas 5-hydroksypikolinowy, przemywa wodą i suszy otrzymując przeciętnie 40 g produktu surowego, co odpowiada ponad 76% wyd. teor.

Przesącz po kwasie 5-hydroksypikolinowym zobojętnia się stałym kwaśnym węglanem sodowym (*4*) i po ostudzeniu odsącza ewentualnie wydzieloną, nieprzereagowaną 3-hydroksypirydynę. Przesącz lekko zakwasza się kwasem octowym, ogrzewa do wrzenia i za pomocą nasyconego roztworu octanu miedziowego strąca sól miedziową kwasu pirydynokarboksylowego. Sól tę odsącza się, przemywa wodą i w zawiesinie wodnej, lekko zakwasiwszy stęż. kwasem solnym, rozkłada na gorąco za pomocą siarkowodoru (*5*). Po odsączeniu osadu siarczku miedziowego przesącz zatęża się i pozostawia do krystalizacji otrzymując jeszcze przeciętnie ponad 3 g surowego kwasu 5-hydroksypikolinowego. Łącznie otrzymuje się 43 g surowego produktu (82% wyd. teor.).

Surowy kwas 5-hydroksypikolinowy oczyszcza się przez krystalizację z wody z dodatkiem węgla aktywnego.

Produkt oczyszczony tworzy duże, bezbarwne kryształy o *tt.* 267—268°. Kwas 5-hydroksypikolinowy jest trudno rozpuszczalny w wodzie i nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych.

Uwagi

1. Ze względu na łatwość wydobycia, a także czystość produktu jest korzystniejsze umieszczenie mieszaniny reakcyjnej w autoklawie, w gilzie szklanej.

2. Autoklaw należy zamykać szybko, aby reagenty możliwie krótko stykały się z wilgotnym powietrzem.

3. Ze względu na silne pienienie się roztwór należy zakwaszać bardzo powoli.

4. Również ze względu na pienienie się alkalizowanie należy przeprowadzać powoli.

5. Rozkład soli miedzi za pomocą siarkowodoru trwa stosunkowo długo. Należy zwracać uwagę, aby nie pozostawały zbite grudki zielonego osadu soli.

Metody otrzymywania

Opisana metoda jest modyfikacją ogólnej metody karboksylowania fenoli, zastosowaną do 3-hydroksypirydyny [H. Bojarska-Dahlig, T. Urbański, Roczniki Chem. **26**, 158 (1952)] i w porównaniu z innymi sposobami pozwala na stosunkowo łatwe otrzymanie kwasu 5-hydroksypikolinowego.

XV. OTRZYMYWANIE ETERÓW

Opracował J. Böhm

OTRZYMYWANIE ETERÓW PRZEZ ODWADNIANIE ALKOHOLI

$$R_1OH + HO \cdot R_2 \longrightarrow R_1OR_2 + H_2O$$

Doświadczenia wykazują, że powstawanie eterów z alkoholi przez odwodnienie zachodzi tylko w obecności jonów wodorowych, tzn .jest przez nie katalizowane. W zależności od budowy, własności fizycznych i chemicznych zarówno alkoholu, jak i powstającego eteru należy stosować ten lub inny czynnik kwaśny, dobrać stężenie i utrzymywać odpowiednią temperaturę.

Najpospolitszym czynnikiem kwaśnym jest kwas siarkowy, ale bywają stosowane także: chlorowodór, kwasy sulfonowe (benzeno-, tolueno- i naftalenosulfonowe oraz kwas metionowy), kwas fosforowy, arsenowy, sole kwaśne lub łatwo hydrolizujące jak $KHSO_4$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3, $Al_2(SO_4)_3$, $ZnCl_2$, chlorowodorki zasad pierścieniowych i inne.

1. Sposób z użyciem kwasu siarkowego stosowany w laboratorium i przemyśle do otrzymywania eteru etylowego ogranicza się w praktyce do alkoholów C_1, C_2 i C_3.

W przypadku alkoholu etylowego reakcję wykonywa się jak następuje: do równocząsteczkowej mieszaniny 96-proc. (objętościowo) alkoholu etylowego i stęż. (92—96-proc.) kwasu siarkowego wkrapla się w temp. 130—140° 96-proc. alkohol etylowy z taką szybkością, z jaką oddestylowuje eter.

Równocześnie z powstawaniem eteru zachodzi w pewnym stopniu rozpad kwasu etylosiarkowego na kwas siarkowy i etylen, przy czym rozpad ten przeważa w wyższej temperaturze (170°).

Tworzenie się pewnych ilości etylenu i produktów jego polimeryzacji oraz ich zwęglania powoduje, że część kwasu siarkowego ulega redukcji do SO_2. Stopniowe nagromadzanie się wody i rozcieńczanie mieszaniny reagującej hamuje po pewnym czasie powstawanie eteru. Praktycznie 1 część wagowa kwasu siarkowego może służyć do otrzymania 200 części wagowych eteru.

Stosowany w tej reakcji kwas siarkowy powinien mieć stężenie nie mniejsze niż 92 do 96%; działanie kwasu ustaje, gdy stężenie jego spadnie poniżej 60% [J. B. Senderens, Compt. rend **177**, 15 (1923)]. Kwas siarkowy nie powinien zawierać kwasu azotowego, siarczanów, a także żelaza (zawartość Fe $<$ 0,035%). Dodatek pewnych substancji jest korzystny, np.

5—10 $Al_2(SO_4)_3$ obniża temperaturę reakcji aż do 110° [J. B. Senderens, Compt. rend. **151**, 392 (1910); Schlatter, J. Ind. Eng. Chem. **12**, 1101 (1920)] i zwiększa wydajność kwasu siarkowego o 20÷25%.

Dla alkoholu izopropylowego temperatura reakcji wynosi 125÷135°.

Z alkoholi C_4 i wyższych tą metodą nie można otrzymać eterów, gdyż potrzebna wtedy odpowiednio wyższa temperatura reakcji powoduje większy rozpad kwasu alkilosiarkowego na alkeny; równocześnie zachodzą silne polimeryzacje, zwęglania i redukcja kwasu siarkowego do SO_2. Zaobserwowano przy tym tworzenie się kwasów sulfonowych i sulfonów wskutek reakcji ubocznych [L. Prunier, Chem. Zentr. **1897**, II, 340; **1899**, II, 30].

W niektórych przypadkach udało się otrzymać etery, zwłaszcza z alkoholi aromatycznych, stosując małe ilości kwasu siarkowego stęż. lub większe ilości kwasu rozcieńczonego o stęż. 64—73%.

1a. Podobnie jak wyżej opisano, odwodnienie alkoholi daje się wykonać w obecności kwasu siarkowego, jeżeli ze środowiska reakcji usuwać wodę w postaci azeotropu (z wyjściowym alkoholem lub powstającym eterem).

Urządzenie służące do tego celu (rys. 165) działa w sposób ciągły, a włączony w obieg oddzielacz wody pozwala określić stan reakcji z ilości powstałej wody.

Inne kwasy wielozasadowe, jak H_3PO_4, H_3AsO_4 i H_3BO_3 działają analogicznie do kwasu siarkowego.

Łatwość tworzenia eterów wzrasta od alkoholi pierwszorzędowych do trzeciorzędowych, tak że nawet z mieszaniny alkoholi pierwszo- i trzeciorzędowych można otrzymać eter mieszany z dobrą wydajnością [J. F. Norris i G. W. Rigby J. Am. Chem. Soc. **54**, 2095 (1932)].

Obecność arylów w sąsiedztwie grupy alkoholowej tak silnie sprzyja eteryfikacji, że dwufenylokarbinol (benzhydrol), a jeszcze łatwiej trójfenylokarbinol w roztworze alkoholowym ulegają eteryfikacji już tylko wobec śladów kwasów. W takich przypadkach wystarcza działanie chlorowodoru na zimno.

1b. Stosując kwasy sulfonowe zamiast kwasu siarkowego można otrzymywać etery i z wyższych alkoholi, przy czym wyżej wymienione reakcje uboczne zachodzą w małym stopniu [P. Szorygin i J. Makarow-Ziemlański, Ber. **65**, 1293 (1932)].

Reakcja z kwasem benzenosulfonowym przebiega w temp. 135—145° [F. Krafft, Ber. **26**, 2829, 1893), pat. niem. 69115]. Przez ogrzewanie alkoholi z małą ilością (1—5%) kwasu p-toluenosulfonowego otrzymano cały szereg eterów drugorzędowych; stosowane temperatury reakcji wahają się od 90 do 100° dla alkoholi aromatycznych i do temperatur wrzenia alkoholi alifatycznych [R. Vernimmen, Chem. Zentr. **1924**, II, 1341].

2. Etery tworzą się także przez katalityczne odwodnienie alkoholi w fazie gazowej nad Al_2O_3 w temp. 240—260°, $Al_2(SO_4)_3$ w temp. 190—200° [A. Mailhe i F. Godon, Bull. soc. chim. [4] **25**, 565 (1919), [4] **27**, 121 (1920)], ałunem, ThO_2 lub W_2O_5; stosuje się również i fosforan glinowy.

W tym przypadku także tworzą się olefiny, których ilość wzrasta ze wzrostem temperatury reakcji i masy rodnika alkoholowego:

(nad tlenkiem glinu)

temp. w °C	% rozkładu C_2H_5OH	% eteru	% etylenu
200	5	5	0
225	53	52	1
250	64	60,5	3,5
275	66	57	9,0
300	73	45	28,0
325	83	24	59,0
350	100	4	96,0

(nad wyprażonym ałunem)

alkohol	% eteru	% alkenu
CH_3OH	96—98	2—4
C_2H_5OH	76	22
n-C_3H_7OH	54	46
n-$C_5H_{11}OH$	24	76
$CH_2=CH \cdot CH_2OH$	30	70

Wydajność eterów otrzymywanych tą metodą zależy w dużym stopniu od katalizatora. Tak np. za pomocą bardzo czynnego Al_2O_3 w temp. 250° otrzymuje się 78—80%, a przy użyciu wyprażonego w temp. 200° ałunu — 75% eteru etylowego.

Szybkość tworzenia się eterów z alkoholi wzrasta ze wzrostem temperatury, ale powyżej temp. 300° tworzenie się olefin staje się zbyt znaczne.

Etery fenoli tworzą się trudniej, lecz nad ThO_2 w temp. 400° reakcja taka przebiega łatwo; powstają też jednak produkty uboczne.

OTRZYMYWANIE ETERÓW PRZEZ DZIAŁANIE DWUAZOMETANEM

Najprostszym praktycznie sposobem otrzymywania eterów alkilowo-arylowych jest działanie dwuazoalkanów na fenole [H. Pechmann, Ber. **28**, 856 (1895); **31**, 501 (1898); E. Fischer i K. Freudenberg, Ber. **46**, 1123 (1913)], które przebiega według równania

$$R \cdot CHN_2 + HO \cdot Ar \longrightarrow R \cdot CH_2O \cdot Ar + N_2$$

W praktyce metoda ta ogranicza się głównie do eterów metylowych, ponieważ z dwuazoalkanów tylko dwuazometan jest względnie łatwo dostępny.

Na szybkość reakcji z dwuazometanem wpływa przede wszystkim ruchliwość wodoru (kwasowość) związku, który chcemy metylować, dlatego też z dwuazometanem najłatwiej reagują kwasy, trudniej fenole i enole, a alkohole — praktycznie biorąc — nie reagują. Pochodne alkoholi zawierające w cząsteczce kilka grup „ujemnych", jak np. alkohol trójchloroetylowy, a także kwasy tartronowy i mezowinowy oraz ich estry reagują z dwuazometanem w roztworach nie eterowych, lecz węglowodorowych, jak heptan i cykloheksan [E. Meerwein i T. Bersin, Ber. **62**, 1006 (1929)].

Woda i alkohole przyśpieszają katalitycznie reakcje metylowania, jednak woda, zwłaszcza w obecności jonów wodorowych, powoduje uboczne tworzenie się metanolu

$$CH_2N_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + N_2$$

Wykonanie metylowania. Roztwór fenolu w rozpuszczalniku obojętnym, najczęściej w eterze, zadaje się eterowym roztworem dwuazometanu. O przebiegu reakcji świadczy wydzielanie się azotu i zanik żółtej barwy dwuazometanu. Reakcję uważa się za zakończoną, gdy żółta barwa dwuazometanu utrzymuje się, a w przypadku roztworów barwnych gdy ustanie wydzielanie się azotu. Po odparowaniu eteru pozostaje surowy produkt reakcji; wydajność jest prawie ilościowa.

W przypadku fenoli słabo kwaśnych reakcję wykonywa się nie w eterze, lecz w heksanie, heptanie lub cykloheksanie.

Ten sposób otrzymywania eterów metylowych stosuje się oczywiście do przeróbki małych ilości substancji, zwłaszcza bardziej cennych.

OTRZYMYWANIE ETERÓW PRZEZ DZIAŁANIE SIARCZANAMI ALKILÓW

Działanie siarczanem metylu lub etylu (siarczany innych alkilów nie są używane) na fenolany (lub sole kwasów) prowadzi do powstania odpowiednich eterów (lub estrów). Metodę tę opracowali F. Ullmann i P. Wenner [Ber. **33**, 2476 (1900)].

Zasada wykonania: fenol (lub kwas) rozpuszcza się w teoretycznie potrzebnej ilości roztworu wodnego wodorotlenku sodowego i mieszając lub wstrząsając roztwór dodaje się obliczoną ilość (ewentualnie z małym nadmiarem) siarczanu alkilowego. Produkt reakcji wydziela się przeważnie w postaci oddzielnej fazy, którą przemywa się rozcieńczonym NaOH, a potem przerabia w sposób zwykły.

Reakcja ta przebiega łatwo na zimno lub w temperaturze mało podwyższonej, lecz w ten sposób wykorzystuje się tylko jeden alkil. Wydajności metylowania siarczanem metylu dochodzą do 100%. Dalszą za-

letą tej metody jest niższa cena siarczanu metylu w porównaniu z ceną jodku metylu. Poza tym ze względu na wyższą temperaturę wrzenia (188°) umożliwia metylowanie wtedy, gdy jodek metylu (*tw.* 42°) już nie działa.

Etylowanie siarczanem etylowym jest mniej wydajne.

Metylowanie alkoholi siarczanem metylowym daje o wiele gorsze wyniki; tak np. alkohol benzylowy daje ok. 75%, alkohol cynamonowy ok. 50% a borneol i alkohole alifatyczne tylko ok. 15% wydajności. Dlatego też metylowanie fenoli siarczanem metylu można wykonywać także w roztworze alkoholowym.

Doświadczenia wskazują, że stosowanie wodorotlenku sodowego daje lepsze wyniki niż stosowanie wodorotlenku potasowego. Stężenie wodorotlenku sodowego nie wpływa praktycznie na wydajność, ale szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem stężenia wodorotlenku.

Używając siarczanu metylu jako środka metylującego można, dzięki środowisku zasadowemu, wymienić rodnik kwasowy na metyl w jednej operacji, tzn. przejść od razu od estru fenolu do jego eteru metylowego; wydajności są przy tym nawet lepsze niż podczas metylowania wolnych fenoli.

Metylowanie fenoli wrażliwych na działanie wodorotlenku alkalicznego wykonywa się przez wkraplanie tego roztworu do roztworu lub mieszaniny fenolu i siarczanu metylowego. Jeszcze delikatniejszym sposobem jest metylowanie w obecności węglanu sodowego lub nawet nasyconego roztworu $KHCO_3$.

Metylowanie cukrów odbywa się wobec $Ba(OH)_2$ (patrz prace W. N. Hawortha i in., J. Chem. Soc. 1915—1932).

Związki metylujące się trudno w roztworze wodnym, jak np. o-nitrofenole lub niektóre wielohydroksyantrachinony, ogrzewa się w postaci soli (np. sodowych) z siarczanem metylowym w temp. od 110 do 160° [C. Graebe i R. H. Aders, Ann. **318**, 367 (1901); F. Ullmann, Ann. **327**, 114 (1903); O. Fischer i H. Gross, J. prakt. Chem. [2] **84**, 371 (1911)].

Związki metylujące się szczególnie trudno wymagają traktowania dużym nadmiarem siarczanu metylu (2 do 8 moli) i kilkakrotnego powtarzania operacji; niekiedy lepiej użyć stałej soli fenolu i ogrzewać pod ciśnieniem.

Oba alkile siarczanu alkilowego dają się wymienić dopiero przez długotrwałe gotowanie mieszaniny reakcyjnej.

Estry metylowe innych kwasów nieorganicznych, jak np. H_3PO_4, HNO_3, H_2SO_3, $ClSO_3H$ były również czasem stosowane do metylowania. To samo dotyczy soli kwasów alkilosiarkowych, których użycie wymaga jednak ciśnienia i podwyższonej temperatury (150—180°).

OTRZYMYWANIE ETERÓW PRZEZ DZIAŁANIE POCHODNYCH CHLOROWCOWYCH NA AKOHOLANY LUB FENOLANY

$$R_1X + R_2OMe \longrightarrow R_1OR_2 + MeX$$

Reakcja ta odkryta przez A. Williamsona [Ann. **77**, 37 (1851); **81**, 73 (1852), J. Chem. Soc. **4**, 229 (1852)] pozwala na eteryfikowanie grup alkoholowych i fenolowych w rozmaitych klasach związków organicznych; stąd znaczenie jej jest bardzo duże.

Metodę tę stosuje się do otrzymywania eterów prostych i mieszanych z alkilami cięższymi od etylu oraz do otrzymywania eterów alifatyczno-aromatycznych.

Warunki eksperymentalne tej reakcji zmieniają się w szerokim zakresie i zależą przede wszystkim od reaktywności substratów, a poza tym od łatwości wyodrębnienia produktu reakcji.

Zasada wykonania jest następująca: alkoholan (lub fenolan) w stanie suchym albo rozpuszczony w odpowiednim alkoholu lub zawieszony w rozpuszczalniku obojętnym ogrzewa się z halogenkiem alkilowym (lub odpowiednią pochodną chlorowcową) w małym nadmiarze na łaźni pod chłodnicą zwrotną lub w naczyniu zamkniętym. Koniec reakcji poznaje się po zaniku odczynu zasadowego wobec wilgotnego papierka lakmusowego.

Najlepiej stosować jodki alkilów jako najbardziej reaktywne (jodki > bromki > chlorki). Reakcje z bromkami i chlorkami alkilów można przyśpieszyć — w roztworze acetonowym lub alkoholowym — przez dodatek 0,1 do 0,2 części wag. jodku sodowego lub (nieco gorzej) jodku potasowego.

Zdolność pochodnych chlorowcowych do reakcji zależy także od alkilu; najczynniejszymi rodnikami są allil, benzyl oraz epigliceryl.

Chlorowiec stojący przy wiązaniu podwójnym wymienia się bardzo trudno.

W reakcjach tych tworzą się ubocznie, zwłaszcza gdy rodniki są cięższe, odpowiednie związki nienasycone. Ponieważ skłonność do tworzenia olefin wzrasta odpowiednio do rzędowości chlorowca, alkile drugo- i trzeciorzędowe należy wprowadzać w postaci alkoholanu, a nie chlorowcopochodnej. Tworzenie się olefin wzrasta również w szeregu Cl < Br < J.

Dużą trudność stanowi nieraz otrzymanie alkoholanów z alkoholi o większych cząsteczkach, z alkoholi drugo- i trzeciorzędowych oraz alicyklicznych, które są trudno rozpuszczalne w odpowiednich alkoholach. Należy wówczas stosować bardzo rozdrobniony sód, potas lub stop sodu (1 część) z potasem (2 części), albo używać dużego nadmiaru alkoholu. Często też etapy reakcji trzeba powtarzać kilkakrotnie, alkohol zaś regenerować.

Przez częściową reakcję z wielochlorowcoalkanami można otrzymać chlorowcoetery.

Szczegóły doświadczalne dotyczące otrzymywania niższych eterów alifatycznych można znaleźć w pracach A. Wurtza [Ann. **93**, 117 (1855)] oraz A. Liebena i A. Rossi [Ann. **158**, 165, (1871); **165**, 110 (1873)].

O otrzymywaniu tą metodą eterów ergosterolu, cholesterolu i ich pochodnych zobacz J. M. Heilbron i J. C. E. Simpson, J. Chem. Soc. **1932**, 268 oraz J. Obermüller, Z. physiol. Chem. **15**, 44 (1891).

Etery alifatyczno-aromatyczne otrzymuje się z fenolanów (etylan sodu + fenol) i halogenków alkilów, a nie odwrotnie (łatwiejsze tworzenie się fenolanu niż alkoholanu i większa ruchliwość chlorowca w związkach alifatycznych niż w pierścieniu aromatycznym).

Na ogół reakcje fenolanów z halogenkami alkilów przebiegają równie łatwo jak z alkoholanami.

Z bromku p-nitrobenzylowego otrzymuje się etery arylo-p-nitrobenzylowe szczególnie nadające się do charakteryzowania i identyfikowania fenoli [A. Reid i współprac., J. Am. Chem. Soc. **39**, 304 (1917); **42**, 615 (1920)].

Podobnie z kwasem chlorooctowym (i innymi kwasami chlorowcotłuszczowymi) otrzymuje się krystaliczne kwasy aryloksytłuszczowe również nadające się do charakteryzowania i identyfikowania fenoli.

Sole sodowe lub potasowe silnie kwaśnych fenoli nie reagują z halogenkami alkilów. W takich przypadkach używa się soli srebrowych i jodków alkilów, ponieważ chlorki źle reagują z solami srebra [K. Auwers i A. J. Walker, Ber. **31**, 3040 (1898)].

Pewne ulepszenie tej metody stanowi sposób pomijający sporządzanie soli srebrowej: reakcję wykonywa się wprost z fenolem, tlenkiem srebra i jodkiem alkilu z ewentualnym dodatkiem małej ilości metanolu.

Dalszą modyfikacją, nie nadającą się dla fenoli silnie kwaśnych, jest sposób Claisena (1919), według którego mieszaninę fenolu, halogenku alkilu i węglanu potasowego w odpowiednim rozpuszczalniku (najlepiej acetonie — w ilości mniej więcej takiej samej jak ilość fenolu) gotuje się pod chłodnicą zwrotną.

Rodzaj rozpuszczalnika może mieć zasadniczy wpływ na przebieg eteryfikacji fenoli. Dotyczy to szczególnie reakcji z bromkiem allilu, bromkiem cynamylu i halogenkami benzylu. Wymienione pochodne chlorowcowe reagują z suchymi fenolanami sodu lub potasu w rozpuszczalnikach niedysocjujących (np.w benzenie lub toluenie), z wytworzeniem produktów podstawienia w pierścieniu. W alkoholu metylowym i rozpuszczalnikach podobnych reakcja przebiega normalnie [L. Claisen, F. Kremers, F. Roth i E. Tietze, Ann. **442**, 210 (1925)].

Podobne zjawiska obserwowano podczas eteryfikacji fenoli dwu- i trójwodorotlenowych, szczególnie gdy grupy wodorotlenowe znajdowały się w pozycji meta.

Należy podkreślić, że aromatyczne pochodne chlorowcowe z grupami nitrowymi w pozycjach orto i para w stosunku do chlorowca mogą być użyte do syntezy eterów bez potrzeby stosowania katalizatorów.

Spostrzeżono również, że w przypadku alkilowania związków tautomerycznych z soli sodowych otrzymuje się inne pochodne (przeważnie C- lub N-pochodne) niż z soli metali ciężkich jak np. srebra (przeważnie O-pochodne).

Ponieważ halogenki arylów są stosunkowo mało podatne do reakcji, otrzymywanie eterów dwuarylowych przez działanie halogenków arylowych na fenolany nie zachodzi łatwo. Reakcja np. między bromobenzenem a fenolanem sodu wymaga temp. ok. 300°C. Dodatek małej ilości brązu miedzianego wpływa wybitnie na obniżenie temperatury reakcji [F. Ullmann i P. Sponagel, Ber. **38**, 2211 (1905); Ann. **350**, 86 (1906)]. Fenolany potasu reagują łatwiej niż sodu.

Zamiast fenolanu potasu do reakcji można użyć mieszaniny fenolu i sproszkowanego węglanu potasowego.

O aktywowaniu chlorowca przez grupy nitrowe w pozycjach orto i para wspomniano powyżej.

84. ETER ETYLOWY

Opracował T. Brzozowski

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5O \cdot SO_2OH + H_2O$$
$$C_2H_5O \cdot SO_2OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol etylowy (435 ml)	343 g	Kolba kulista	750 ml
Kwas siarkowy ($d = 1{,}84$) (150 ml)	276 g	Kolba kulista	500 ml
Wodorotlenek sodowy	5 g	Wkraplacz	
Chlorek wapniowy, bezw.		Chłodnica (dostatecznie długa lepiej spiralna)	
		Kolba ssawkowa	
		Palnik z siatką ochronną	
		Rozdzielacz	
		Przedłużacz	
		Deflegmator	

Do kolby kulistej z szeroką szyją (*1*) poj. 750 ml wlewa się 135 ml alkoholu etylowego i dodaje porcjami mieszając i ziębiąc 150 ml kwasu siarkowego ($d = 1{,}84$). Kolbę zamyka się korkiem (*2*), w którym umieszcza się wkraplacz, termometr i rurkę (*3*) łączącą kolbę z pionowo umieszczoną

chłodnicą spiralną. Jako odbieralnik służy kolba ssawkowa, której boczny tubus zaopatrzony jest w rurkę gumową odprowadzającą pary eteru do zlewu. Odbieralnik oziębia się wodą z lodem. Zbiornik rtęci termometru i rurka odpływowa wkraplacza (4) powinny być zanurzone w cieczy.

Do wkraplacza (5) wlewa się 300 ml alkoholu etylowego i ogrzewa zawartość kolby na siatce z azbestem używając palnika z siatką ochronną do eteru. Po osiągnięciu temp. 140° zaczyna się wkraplać alkohol z taką szybkością, aby pomimo oddestylowywania eteru poziom cieczy w kolbie był stały (6). Temperatura nie powinna przekraczać 145° (7). Po wkropleniu całej ilości alkoholu mieszaninę ogrzewa się jeszcze w ciągu 5 min., po czym gasi się palnik.

Destylat zawierający oprócz eteru wodę, alkohol i kwas siarkawy wytrząsa się dwukrotnie z zimnym roztworem 100 ml 5-proc. wodorotlenku sodowego. Po rozdzieleniu warstwę eterową wytrząsa się z 50-proc. roztworem chlorku wapniowego w ilości równej połowie objętości destylatu.

Dokładnie oddzieloną warstwę eterową przelewa się do suchej flaszki i suszy chlorkiem wapniowym w ilości ok. 30 g co najmniej w ciągu 4—5 godz. Wysuszony eter odsącza się od chlorku wapniowego i destyluje przy użyciu deflegmatora z łaźni wodnej, zbierając frakcję wrzącą w temp 33—38° (8).

Wydajność: ok. 135 g (66% wyd. teor.).

Eter jest to ruchliwa ciecz o *tw.* 34,6°; *tk.* wynosi —116°, $d_4^{20} = 0{,}7135$, współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1{,}3538$. Pary eteru są cięższe od powietrza (9) i tworzą z powietrzem mieszaninę łatwo wybuchającą. Wszelkie czynności z eterem należy przeprowadzać z daleka od ognia.

Uwagi

1. Zamiast kolby kulistej z szeroką szyją można użyć kolby destylacyjnej.

2. Należy unikać używania korków kauczukowych, gdyż kauczuk wchłania eter i pęcznieje.

3. Ze względu na niebezpieczeństwo pożaru i szybkie topnienie lodu użytego do chłodzenia odbieralnika wskazane jest łączenie kolby z chłodnicą niezbyt krótką rurką (40—50 cm) lub umieszczenie przesłony między kolbą a odbieralnikiem.

4. Aby uniknąć wypierania cieczy z kolby do wkraplacza nie należy zanurzać rurki zbyt głęboko albo zanurzoną część rurki zagiąć ku górze.

5. Ze względu na bezpieczeństwo należy pamiętać o dobrym nasmarowaniu kranu wkraplacza.

6. W celu ułatwienia kontroli szybkości wkraplania można zaznaczyć poziom cieczy kredką na kolbie przed rozpoczęciem wkraplania.

7. W wyższej temperaturze (ok. 170°) powstaje etylen.

8. Ze względu na powstające w pewnym czasie pod wpływem światła ultrafioletowego przy współudziale tlenu z powietrza nadtlenki o własnościach silnie wybuchowych eter należy przechowywać we flaszkach oranżowych, napełnionych do 9/10 objętości. Rozmiar flaszek powinien być tak dostosowany do zapotrzebowania na eter, aby z flaszki raz otwartej zużywać eter jednorazowo.

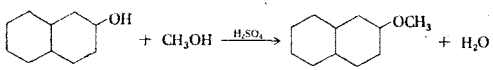
9. Gęstość par eteru w stosunku do powietrza wynosi 2,585/l.

Metody otrzymywania

Patrz rozdział: Otrzymywanie eterów.

85. ETER METYLOWY β-NAFTOLU (nerolina)

Opracował J. Lange



Odczynniki		Aparatura	
β-Naftol techn. (patrz **155**)	145 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol metylowy bezw.	180 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	32 ml	Kolba stożkowa z szeroką szyją	2 l
Wodorotlenek sodowy	100 g	Mieszadło mechaniczne	
Alkohol metylowy	400 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolba Claisena	500 ml
		Chłodnica powietrzna	

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 145 g (1 mol) techn. β-naftolu i dodaje 180 ml bezwodnego alkoholu metylowego. Gdy większa część β-naftolu ulegnie rozpuszczeniu, dodaje się ostrożnie, mieszając zawartość kolby przez stałe wstrząsanie, 32 ml stęż. kwasu siarkowego. Mieszanina wyraźnie rozgrzewa się. Kolbę umieszcza się na łaźni glicerynowej lub powietrznej i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 6 godz. Po upływie tego czasu ciepły (lecz już nie wrzący) roztwór wylewa się do ogrzanego do temp. ok. 50° roztworu 50 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody, umieszczonego w kolbie stożkowej z szeroką szyją, poj. 2 l. Surowa nerolina wydziela się w postaci ciemnego oleju, który miesza się dokładnie z roztworem alkalicznym uruchamiając szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne (*1*). Mieszanie kontynuuje się aż do całkowitego zakrzepnięcia oleju. Otrzymany w ten sposób produkt w postaci brudnopiaskowych, nieregularnych bryłek odsącza się na lejku sitowym, po czym powtórnie stapia się w takiej samej jak poprzednio ilości roztworu wodoro-

tlenku sodowego. Odsączoną nerolinę przemywa się wodą do zaniku odczynu zasadowego wobec lakmusu, dokładnie odciska na sączku i suszy w temperaturze nie przekraczającej 50°.

Surową, dobrze wysuszoną nerolinę oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Ze względu na łatwe krzepnięcie destylatu używa się chłodnicy powietrznej zbierając frakcję wrzącą w granicach temp. 160—180°$_{20}$ (*2*). Destylat po zakrzepnięciu ma lekko żółte zabarwienie. W celu dalszego oczyszczenia rozpuszcza się go w ok. 400 ml metanolu i krystalizuje. Przekrystalizowana nerolina ma postać bezbarwnych płatków o *tt.* 72°.

Wydajność (*3*): 100—110 g (62—70% wyd. teor.).

Uwagi

1. Jeżeli roztwór wodorotlenku sodowego nie jest dostatecznie ogrzany, może nastąpić zakrzepnięcie surowej neroliny od razu w momencie wlewania mieszaniny reakcyjnej do roztworu. W takim przypadku kolbę należy ogrzewać ostrożnie na łaźni wodnej aż do stopienia się produktu.

2. Do destylacji neroliny najwygodniej jest używać specjalnej aparatury do destylacji substancji łatwo krzepnących.

3. Wydajność neroliny można poprawić przez częściowe zregenerowanie niezmienionego β-naftolu. W tym celu alkaliczne przesącze po wymywaniu surowego produktu zakwasza się ostrożnie kwasem siarkowym do odczynu kwaśnego na papierek kongo; wytrąca się osad β-naftolu.

Metody otrzymywania

Nerolinę otrzymuje się przez działanie alkoholu metylowego na β-naftol pod ciśnieniem [Gattermann, Ann. **244**, 72 (1888)], przez metylowanie β-naftolu za pomocą siarczanu metylowego lub przez ogrzewanie β-naftolu z alkoholem metylowym w obecności stęż. kwasu siarkowego [B. Bobrański i R. Klimek, Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, 83, Warszawa 1935].

86. ETER ETYLOWY β-NAFTOLU
(nerolina nowa, bromelia)

Opracował J. Ciechanowski

Odczynniki		Aparatura	
β-naftol (patrz 155)	25 g	Kolba kulista	150 ml
Kwas siarkowy (d = 1,84) (ok. 5,5 ml)	10 g	Kolba stożkowa	250 ml
		Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy (38 ml)	30 g	Zlewka	500 ml

Wodorotlenek sodowy, roztwór 5-proc.	90 ml
Alkohol etylowy do krystalizacji	
Zestaw do destylacji z przegrzaną parą wodną	
Łaźnia olejowa	

W kolbie kulistej poj. 150 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i umieszczonej na łaźni olejowej rozpuszcza się na gorąco 25 g β-naftolu w 30 g alkoholu etylowego i dodaje powoli, ostrożnie 10 g stęż. ($d = 1{,}84$) kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej w ciągu 6 godz. do temp. 120° (termometr zanurzony w oleju). Po upływie tego czasu wlewa się gorący roztwór do zlewki zawierającej 250 ml wody i czeka aż zastygnie na masę krystaliczną. Wtedy zlewa się warstwę wodną, a pozostałość przemywa starannie 90 ml gorącego 5-proc. wodorotlenku sodowego i dwukrotnie 100 ml gorącej wody. Podczas przemywania miesza się silnie stopiony produkt bagietką, starając się dobrze przerobić go z przemywającymi cieczami, od których oddziela się go każdorazowo przez dekantację (*1*).

Otrzymany w ten sposób surowy eter destyluje się z przegrzaną do temp. ok. 150° parą wodną. W razie potrzeby można go przekrystalizować z alkoholu (*2*).

Wydajność: ok. 25 g (ok. 60% wyd. teor.).

Produkt ma postać bezbarwnych blaszek. Roztwór jego w dużym rozcieńczeniu przypomina zapach kwiatu pomarańczy i akacji; zapach ten jest słabszy i delikatniejszy niż eteru metylowego β-naftolu: *tt.* 37.5°, *tw.* 282°. Jest on rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych; używa się go do perfumowania mydła.

Uwagi

1. Operacja ta ma na celu oczyszczenie eteru od nie zmienionego β-naftolu. Przez działanie NaOH powstaje β-naftolan sodowy, rozpuszczalny w gorącej wodzie.

2. Eter etylowy β-naftolu można również oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem: *tw.* $140°_{12}$.

Metody otrzymywania

Eter etylowy β-naftolu otrzymuje się z β-naftolu i alkoholu etylowego w obecności chlorowodoru [Liebermann, Hagen, Ber. **15**, 1428 (1882); Lampe, Ber. 42, 1416 (1909)], z β-naftolu i etylosiarczanu potasowego [Ullmann, Encyklopädie d. techn. Chemie, t. 8, 1915, 331] lub z β-naftolu i siarczanu etylowego [Ullmann, Ann. **327**, 114 1903; **340**, 208 (1905); A. R. Cade, Chem. Met. Eng. **29**, 320 (1923)], albo z β-naftolu i alkoholu etylowego w obecności H_2SO_4 [Schäffer, Ann. **152**, 286 (1869); Gattermann, Ann. **244**, 72 (1888); Davis, J. Chem. Soc. **77**, 35 (1900)].

87. FENOKSYACETON

Opracował J. Woliński

$$C_6H_5 \cdot OH + Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + HBr$$

Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz 153 i 162)	26 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Bromoaceton	53 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Aceton	100 g	Wkraplacz	100 ml
Węglan potasowy	45,5 g	Chłodnica zwrotna	
Jodek potasowy	1,2 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Siarczan sodowy bezw.		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia wodna	
		Kolby stożkowe	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 45,5 g świeżo wyprażonego węglanu potasowego, 26 g (ok. 0,28 mola) fenolu oraz 29 g suchego acetonu. Do wkraplacza wlewa się mieszaninę 53 g (0,39 mola) bromoacetonu, 29 g acetonu i 1,2 g sproszkowanego jodku potasowego (*1*).

Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej i do wrzącej mieszaniny, energicznie mieszając, wkrapla się w ciągu ok. 2 godz. roztwór bromoacetonu. Ciemniejącą powoli masę ogrzewa się dalej i miesza w ciągu 7 godz., studzi, odsącza osad i przemywa ok. 40 g acetonu. Przesącz suszy się przez noc bezw. siarczanem sodowym, następnie po oddestylowaniu rozpuszczalnika destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Temperatury wrzenia: 95—96°$_9$; 114—115°$_{12}$; 121—122°$_{19}$.

Fenoksyaceton otrzymuje się z wydajnością prawie ilościową. Świeżo destylowany jest on bezbarwną cieczą; przechowywany dłużej barwi się na czerwono.

Uwagi

1. Mieszanina ta musi być sporządzona co najmniej na 12 godz. przed rozpoczęciem reakcji, inaczej otrzymuje się znacznie mniejsze wydajności produktu.

Metody otrzymywania

Fenoksyaceton otrzymuje się z bromoacetonu, fenolu i węglanu potasowego w acetonie wobec jodku potasowego.

Poza tym fenoksyaceton otrzymuje się z chloroacetonu i fenolanu sodu w roztworze fenolu [R. Wehln. Ber. **35**, 3553 (1902)] lub w roztworze to-

luenu [B. Whitney, H. R. Henze, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1148 (1938)], z chloroacetonu, fenolu i węglanu potasowego w roztworze acetonu [Ch. D. Hurd, P. Perletz, J. Am. Chem. Soc. **68**, 38 (1946)] oraz z bromoacetonu i fenolanu sodu w benzenie [P. K. Calaway, H. R. Henze, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1355 (1939)].

88. o-NITROANIZOL

(eter metylowo-2-nitrofenylowy)

Opracowali E. Borowski, B. Liberek i Z. Ledóchowski

Odczynniki

o-Chloronitrobenzen	100 g
Wodorotlenek potasowy	36,5 g
Alkohol metylowy	400 ml
Eter etylowy	200 ml
Wodorotlenek potasowy	

Aparatura

Autoklaw z mieszadłem lub autoklaw wahliwy na ciśn. 15 at	1 l
Kolba Claisena	500 ml
Kolba destylacyjna	500 ml
Zlewka	1 l
Lejek sitowy	
Chłodnica Liebiga	
Kolba ssawkowa	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W zlewce poj. 1 l rozpuszcza się 36,5 g (0,65 mola) wodorotlenku potasowego (*1*) w 400 ml alkoholu metylowego. W roztworze metanolowym rozpuszcza się 100 g (0,63 mola) o-nitrochlorobenzenu (*2*).

Zawartość zlewki przenosi się do autoklawu poj. 1 l na ciśn. 15 at, zaopatrzonego w mieszadło (może być autoklaw wahliwy), manometr i termometr. Zawartość autoklawu ogrzewa się w ciągu 5 godz. do temp. 120—130°, przy czym ciśnienie wzrasta do ok. 6,5 at. Po ostygnięciu zawartość autoklawu przelewa się do zlewki i sączy na lejku sitowym w celu oddzielenia chlorku potasowego powstałego w czasie reakcji. Przesącz przenosi się do kolby Claisena poj. 500 ml (*3*), oddestylowuje metanol, a pozostałość poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (*4*). Surowy o-nitroanizol rozcieńcza się 200 ml eteru, suszy wodorotlenkiem potasowym i oddestylowuje eter. o-Nitroanizol destyluje się pod zwykłym ciśnieniem w temp. 258—265°.

Wydajność ok. 70 g (70—75% wyd. teor.).

Produkt ma postać pomarańczowej cieczy słabo rozpuszczalnej w wodzie, rozpuszczalnej w etanolu i eterze.

Uwagi

1. Użycie nadmiaru wodorotlenku, jak to podają niektóre przepisy, zmniejsza wydajność i powoduje zwiększenie ilości produktów smolistych w masie poreakcyjnej.

2. W celu oczyszczenia surowego o-chloronitrobenzenu wskazane jest przedestylować go pod zmniejszonym ciśnieniem.

3. W miarę oddestylowywania metanolu zawartość kolby uzupełnia się za pomocą wkraplacza lub urządzenia lewarowego ze ściskaczem.

4. Surowy o-nitroanizol wrze w temp. 140—160°$_{20}$.

Metody otrzymywania

o-Nitroanizol otrzymuje się przez ogrzewanie o-chloronitrobenzenu z alkoholem metylowym i wodorotlenkiem potasowym lub sodowym [Brand, J. prakt. chem. **67**, 155 [2]; Fierz-David, Farbenchemie; Ullmann, VIII, 342; Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte].

W czasie nitrowania anizolu oprócz o-nitroanizolu otrzymuje się również p-nitroanizol [Cahours, Ann. **74**, 299 (1850)].

Jako substancji wyjściowej można użyć o-nitrofenolu, który metyluje się za pomocą jodku metylu lub siarczanu metylowego [Paul, Angew. Chem. **9**, 588 (1896)].

89. ETER FENYLOWY

Opracowali: R. Bartoszewicz, B. Bielawski i M. Filipska

$$C_6H_5OH + KOH \longrightarrow C_6H_5OK + H_2O$$

$$C_6H_5OK + C_6H_5Br \xrightarrow{Cu} C_6H_5OC_6H_5 + KBr$$

Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz 153 i 162)	170 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Bromobenzen (patrz 10)	157 g	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Wodorotlenek potasowy	61 g	Chłodnica Liebiga	
Miedź sproszkowana	4 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy 20-proc.	80 g	Rozdzielacz	750 ml
Wodorotlenek potasowy 2-proc.	400 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę Liebiga umieszcza się 170 g (1,8 mola) fenolu i ogrzewa na siatce z azbestem do temp. 42—45°. Po stopieniu fenolu przerywa się ogrzewanie, dodaje 61 g (1,1 mola) drobno potłuczonego wodorotlenku potasowego (*1*) i uruchamia mieszadło. Po rozpuszczeniu się wodorotlenku ogrzewa się ponownie, przy czym stopniowo oddestylowuje woda z fenolem. W ciągu 2—3 godz. silnego ogrzewania temperatura

mieszaniny powinna podnieść się do ok. 225° (2). W celu całkowitego odwodnienia mieszaniny ogrzewanie prowadzi się jeszcze przez 1,5—2 godz. w temp. 225—250°. Ogółem oddestylowuje się ok. 50 g mieszaniny fenolu z wodą (3).

Ogrzewanie przerywa się, wymienia się chłodnicę Liebiga na chłodnicę zwrotną, a następnie po wsypaniu 4 g sproszkowanej miedzi i uruchomieniu mieszadła ogrzewa znowu do temp. 220°. Przez chłodnicę wlewa się małymi porcjami w ciągu 3 godz. 157 g (1 mol) suchego, świeżo przedestylowanego bromobenzenu (4). Temperatura obniża się, mieszaninę podgrzewa się ponownie do temp. 220° (5) w ciągu 3 godz. od zakończenia dodawania bromobenzenu, a następnie ochładza się do temp. 50° i mieszając wkrapla (ok. 80 g) 20-proc. kwas siarkowy do odczynu słabo kwaśnego. Zawartość kolby sączy się na ciepło i osad przemywa na sączku 50 ml wody (o temp. 50—60°). Połączone, ciemnobrunatne przesącze wlewa się do rozdzielacza, odrzuca warstwę dolną, a górną poddaje destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Przedgon zawiera bromobenzen i fenol. We frakcji głównej, zbieranej po gwałtownym wzroście temperatury, znajduje się eter zanieczyszczony fenolem.

Z surowego eteru fenylowego (6) wymywa się fenol mieszając ciecz w zlewce przez 0,5 godz. w temp. 40—50° z 200 g 2-proc. roztworu wodorotlenku potasowego. Po rozdzieleniu operację tę powtarza się. Warstwę dolną, eterową (7) płucze się rozcieńczonym kwasem solnym aż do uzyskania odczynu obojętnego i przemywa wodą. Po wysuszeniu nad chlorkiem wapniowym eter poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (*tw.* $127°_{10}$ — $139{,}5°_{22}$).

Otrzymany bezbarwny olej krystalizuje powoli w całej swej masie.

Wydajność: 112—120 g (65—70% wyd. teor.).

Eter fenylowy, mimo że jest trudno lotny, można destylować z parą wodną. Pod zwykłym ciśnieniem destyluje w temp. 259°. Łatwo przechładza się, zaszczepiony krystalizuje bardzo efektownie w postaci dużych bezbarwnych słupów. Po przekrystalizowaniu z alkoholu *tt.* wynosi 27—28°

Uwagi

1. Można używać wodorotlenku potasowego technicznego w ilości odpowiadającej 1,1 mola. Z wodorotlenkiem sodowym reakcja zachodzi bardzo źle.

2. W celu ułatwienia osiągnięcia tej temperatury kolbę należy osłaniać azbestem lub pierścieniem szklanym.

3. W kolbie reakcyjnej pozostaje około 0,5 mola fenolu; służy on jako rozpuszczalnik.

4. Bromobenzen należy dodawać w takich ilościach, aby temperatura nie spadła poniżej 190°.

5. Dla uzyskania dobrej wydajności konieczna jest wysoka temperatura. Warunkiem osiągnięcia jej jest zupełnie bezwodne środowisko.

6. Eter fenylowy zanieczyszczony fenolem żółknie na świetle i nie krystalizuje.

7. Podczas rozdzielania zakwaszonej mieszaniny reakcyjnej eter znajdował się w warstwie górnej na skutek obecności dużej ilości soli potasu.

Metody otrzymywania

Eter fenylowy otrzymuje się z fenolanu potasu przez ogrzewanie z bromobenzenem w temp. 210—220° w obecności miedzi [Ullmann, Sponagel, Ber. 38, 2211 (1905)] lub z chlorobenzenem i fenolem w autoklawie [Fritzsche, pat. niem. 269543; Frdl. 11,183 (1914)], z bromobenzenu, fenolu i węglanu potasowego w obecności glinu w temp. 180—200° [Ray, Dutt, J. Indian Chem. Soc. 5,107 (1928)]. Techniczna metoda otrzymywania polega na ogrzewaniu chlorobenzenu z rozcieńczonym wodorotlenkiem sodowym w temp. 300—400° pod ciśnieniem ok. 100 at [Marx, Wesche, pat. niem. 616825, Frdl. 21,272 (1935)]. Powstaje również przy przepuszczaniu par fenolu nad ThO_2 w temp. 400° [Sabatier, Mailhe, Compt. rend. 151,493 (1910); 155,260 (1912)].

90. ANIZOL

Opracowała Z. Bańkowska

$$C_6H_5ONa + CH_3OSO_2OCH_3 \xrightarrow{\text{na zimno}} C_6H_5OCH_3 + CH_3OSO_2ONa$$

$$C_6H_5ONa + CH_3OSO_2ONa \xrightarrow{\text{na gorąco}} C_6H_5OCH_3 + Na_2SO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz 153 i 162)	47 g	Kolba kulista	500 ml
Siarczan metylowy	31,5 g	Wkraplacz	50 ml
Benzen	50 ml	Rozdzielacz	500 ml
Wodorotlenek sodowy	22 g	Chłodnica zwrotna	
Chlorek wapniowy	5 g	Chłodnica Liebiga	
		Kolba destylacyjna	100 ml
		Kolby stożkowe	100 ml, 200 ml
		Deflegmator	

W kolbie kulistej poj. 500 ml przygotowuje się roztwór 11 g (0,275 mola) wodorotlenku sodowego w 75 ml wody i rozpuszcza w nim 23,5 g (0,25 mola) fenolu. Po oziębieniu zawartości kolby do temp. 15° wkrapla się w ciągu 15 min. 31,5 g (0,25 mola) siarczanu metylowego (*1*) stosując jednocześnie energiczne wstrząsanie. Temperatura podnosi się do ok. 40°. Następnie po 10 min. wstrząsania dodaje się roztwór 23,5 g (0,25 mola) fenolu i 11 g (0,275 mola) NaOH w 75 ml wody i ogrzewa do wrzenia zawartość kolby w ciągu 10 godz. pod chłodnicą zwrotną. Po ostudzeniu

oddziela się w rozdzielaczu anizol znajdujący się w warstwie górnej, a warstwę dolną ekstrahuje benzenem. Wyciąg benzenowy łączy się z zebranym anizolem, suszy chlorkiem wapniowym i po odpędzeniu benzenu (2) poddaje się destylacji. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 154—156°.

Wydajność: 38—40,5 g (70—75% wyd. teor.). Jest to bezbarwna ciecz.

Uwagi

1. Siarczan metylowy należy oczyścić bezpośrednio przed użyciem. W tym celu wytrząsa się go w rozdzielaczu kilkakrotnie z wodą z lodem, a następnie destyluje zbierając frakcję wrzącą w temp. 186—188°.

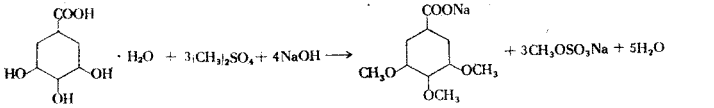
2. Benzen oddestylowuje się z użyciem deflegmatora.

Metody otrzymywania

Anizol otrzymuje się przez traktowanie fenolu lub jego soli chlorkiem metylu [C. Vincent, Bull. soc. chim. [2] **40**,106 (1883)], siarczanem metylowym [Org. Synth. Coll. Vol. **I**, 58 (1946)], alkoholem metylowym wobec kwasu α- lub β-naftalenosulfonowego [W. M. Rodionow, Bull. soc. chim. [4] **45**,118 (1929)], alkoholem metylowym wobec fluorku boru [J. Sowa, G. H. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. **57**,709 (1935); A. J. Kolka, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1463 (1939)] lub wobec tlenku boru [P. Sabatier, A. Mailhe, Compt, rend. **151**,359 (1910)].

91. KWAS 3,4,5-TROJMETOKSYBENZOESOWY

Opracował J. Woliński



Odczynniki		Aparatura	
Kwas galusowy jednowodny	50 g	Kolba kulista z długą szyją	1 l
Siarczan metylowy	178 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	100 g	Lejek sitowy	
Kwas solny		Kolba ssawkowa	
Węgiel aktywny		Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Kolby stożkowe	

W kolbie kulistej z długą szyją poj. 1 l umieszcza się 50 g (ok. 0,27 mola) kwasu galusowego i rozpuszcza się go w roztworze 80 g (2 mole) wodorotlenku sodowego w 500 ml wody. W czasie rozpuszczania kwasu wprowadza się do kolby nad powierzchnię cieczy strumień gazu świetlnego, który wypiera powietrze zapobiegając utlenianiu się i czernieniu

roztworu. Kolbę zamyka się i wstrząsa aż do zupełnego rozpuszczenia kwasu. Następnie dodaje się 89 g (0,71 mola) siarczanu metylowego i kolbę wstrząsa się silnie w ciągu 20 min. chłodząc od czasu do czasu, aby temp. masy nie przekroczyła 30—35°. Kolbę otwiera się co parę minut w celu wyrównania ciśnień. Po dodaniu drugiej porcji (89 g — 0,71 mola) siarczanu metylowego temperatura może wzrosnąć do 40—45°; wstrząsanie kolbą trwa 30 min.

Następnie mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godz., dodaje roztwór 20 g wodorotlenku sodowego w 30 ml wody i ogrzewa znowu 2 godz. w celu zhydrolizowania niewielkich ilości estru powstałego w czasie reakcji. Mieszaninę chłodzi się i zakwasza rozc. kwasem solnym; wydzielony osad kwasu trójmetoksybenzoesowego sączy się i przemywa dokładnie zimną wodą. Produkt topi się w granicach temp. 157—160° i jest wystarczająco czysty do dalszego przerobu.

Wydajność: 50—52 g (89—92% wyd. teor.).

W celu oczyszczenia można go przekrystalizować z ok. 2 l wody z dodatkiem węgla aktywnego.

Wydajność czystego produktu: 41—43 g (73—76% wyd. teor.). Kwas 3,4,5-trójmetoksybenzoesowy tworzy bezbarwne igły o tt. 166—167°.

Metody otrzymywania

Kwas 3,4,5-trójmetoksybenzoesowy można otrzymać przez metylowanie siarczanem metylowym kwasu galusowego [M. T. Bogert, B. B. Coyne, J. Am. Chem. Soc. 51, 571 (1929); F. Mauthner, Org. Synth. Coll. Vol, I,537 (1946)] lub przez metylowanie estru kwasu galusowego siarczanem metylowym i hydrolizę produktu reakcji [H. Will, Ber. 21, 2022 (1888)].

92. p-CHLOROFENETOL

Opracował J. Szychliński

$$p\text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot OH + KOH \longrightarrow p\text{-}Cl \cdot C_6H_4OK + H_2O$$

$$p\text{-}Cl \cdot C_6H_4OK + (C_2H_5)_2SO_4 \longrightarrow p\text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 + K(C_2H_5)SO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Chlorofenol	13 g	Butelka z doszlifowanym korkiem	200 ml
Wodorotlenek potasowy	13,5 g	Kolba kulista	250 ml
Siarczan etylowy	17 g	Chłodnica zwrotna	
Eter etylowy		Rozdzielacz	
Chlorek wapniowy bezw.		Zestaw do destylacji frakcyjnej	
		Lejek	
		Kolby stożkowe	

W butelce poj. 200 ml z doszlifowanym korkiem rozpuszcza się 13 g (0.1 mola) p-chlorofenolu w 120 ml 2n roztworu wodorotlenku potasowego.

Następnie dodaje się 17 g (0,11 mola) siarczanu etylowego i miesza dokładnie zawartość butelki przez silne wstrząsanie (*1*). Mieszaninę przelewa się do kolby kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewa na siatce do łagodnego wrzenia przez 20—30 min. (2); po ostygnięciu zawartość kolby ekstrahuje się kilkakrotnie w rozdzielaczu eterem. Połączone wyciągi eterowe suszy się bezw. chlorkiem wapniowym, sączy, po oddestylowaniu eteru destyluje się pozostały olej zbierając frakcję przechodzącą w temp. 210° do 214° (*3*).

Wydajność: ok. 13,5 g (ok. 85% wyd. teor.).

p-Chlorofenetol jest bezbarwną cieczą oleistą, o przyjemnej charakterystycznej woni. Jego *tt.* wynosi 21°, *tw.* 210—212°, jest lotny z parą wodną.

Uwagi

1. Dokładne zemulgowanie mieszaniny i szybkie jej ogrzanie bez rozdzielania faz zwiększa wydajność preparatu.

2. Reakcja etylowania jest egzotermiczna. W razie potrzeby należy zmniejszyć płomień lub na chwilę usunąć palnik. W ciągu reakcji wydziela się na dnie kolby bezbarwny olej.

3. Postępując w identyczny sposób i przestrzegając podanych stosunków stechiometrycznych z p-bromofenolu można otrzymać p-bromofenetol z wydajnością ok. 70%, o *tt.* 4° i *tw.* 227°—233°.

Metody otrzymywania

p-Chlorofenetol lub p-bromofenetol można otrzymać przez chlorowanie lub bromowanie fenetolu za pomocą $PCl_5.PBr_5$ [W. Autenrieth, P. Muehlinghaus, Ber. **39**, 4102 (1906)] wolnego bromu [A. Michaelis, Ber. **27**,258 (1894); Bodroux, Compt. rend. **136**,378 (1903)], przez alkilowanie odpowiedniego p-chlorowcofenolanu alkalicznego jodkiem etylu [F. Beilstein, A. Kurbatow, Ann. **176**,30 (1875)].

p-Chloro- i p-bromofenetol otrzymuje się również ze związku dwuazoniowego metodą Sandmeyera [F. Swarts, J. chim. phys. **20**,70 (1923)].

XVI. OTRZYMYWANIE ESTRÓW

Opracowała J. Wąsowska

BEZPOŚREDNIA ESTRYFIKACJA

$$R_1COOH + HOR_2 \rightleftarrows R_1COOR_2 + H_2O$$

Estry powstają przez działanie kwasów na alkohole. Doświadczenia wykazują, że jeżeli użyje się do reakcji równocząsteczkowych ilości odczynników, to ok. 2/3 kwasu i alkoholu reaguje tworząc ester i wodę, reszta zaś kwasu i alkoholu pozostaje niezmieniona; powstająca bowiem woda działa hydrolizująco na ester i w reakcji odwracalnej ustala się stan równowagi dynamicznej określony podanym współczynnikiem. Czynnikiem przyśpieszającym ustalenie się stanu równowagi są jony wodorowe, poza tym podwyższenie temperatury ma również znaczny wpływ na szybkość tworzenia się estru. Czynniki te jednak przyśpieszając bieg reakcji nie wpływają na wzajemny stosunek ilościowy kwasu i estru w stanie równowagi. Zwiększenie wydajności estru można uzyskać biorąc do reakcji nadmiar kwasu lub alkoholu; podobny wynik osiąga się, jeżeli ze środowiska reakcji usuwa się ester lub wodę.

Liczne przepisy estryfikacji spotykane w literaturze uwzględniają z reguły czynniki umożliwiające przeprowadzenie reakcji szybko i z dobrą wydajnością, tj. obecność jonów wodorowych i przesunięcie równowagi na stronę tworzącego się estru. Dobór działającego katalitycznie kwasu, jego ilość, następnie sposób przesuwania równowagi zależą od natury estryfikowanego kwasu i alkoholu, własności fizycznych estru jak również i od kosztów odczynników.

K w a s s i a r k o w y stosowany jest bardzo często w reakcji estryfikacji. Niewielki jego dodatek działa katalizująco; użyty w większych ilościach wiąże tworzącą się wodę, co wpływa korzystnie na wydajność reakcji. Najczęściej stosuje się 5—10% kwasu siarkowego w stosunku do użytego alkoholu [E. Fischer i Speier, Ber. 28, 3252 (1895)].

Na przykład w znanym przepisie na otrzymywanie b e n z o e s a n u m e t y l u bierze się na 30 g (0,25 mola) kwasu benzoesowego 80 g (2,5 mola) alkoholu metylowego i 5 g stęż. kwasu siarkowego; mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 4 godz., oddestylowuje nadmiar alkoholu, a pozostałość wlewa do wody; oddzielony ester przemywa roztworem węglanu sodowego, potem wodą, następnie suszy i destyluje.

Inny sposób postępowania polega na użyciu większej ilości kwasu siar-

kowego. Octan etylu można otrzymać z dobrą wydajnością biorąc na 60 g (1 mol) kwasu octowego 54 g (1,11 mola) alkoholu i 37 g stęż. kwasu siarkowego. Po 5-godz. ogrzewaniu oddestylowuje się ester, przemywa węglanem sodowym i 50-proc. roztworem chlorku wapniowego, suszy i destyluje [Bobrański i Klimek. Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, 77].

W przypadku gdy zachodzi możliwość ubocznych reakcji wywołanych obecnością kwasu siarkowego (chlorowcokwasy, alkoholokwasy, związki nienasycone), zamiast tego odczynnika można zastosować aromatyczne kwasy sulfonowe [Frdl. IV, 17; estryfikacja kwasu β-bromopropionowego, Org. Synth. Coll Vol. I, 246, (1946)].

Suchy chlorowodór stosowany jest jako czynnik katalizujący równie często jak kwas siarkowy [E. Fischer i Speier, Ber. **28**, 3252 (1895)]. Sposób postępowania jest w ogólnym zarysie następujący: alkohol (najczęściej metylowy lub etylowy) wysyca się suchym chlorowodorem i tym roztworem działa na kwas bądź w temperaturze pokojowej, bądź też ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do wrzenia. Ester wytrąca się rozcieńczając roztwór alkoholowy wodą, a następnie oczyszcza w zwykły sposób [estryfikacja kwasu p-aminobenzoesowego, Org. Synth. Coll. Vol. II, 300; estryfikacja kwasu etoksyoctowego l. c. II 261]. W wielu przypadkach dobre rezultaty uzyskuje się stosując ok. 3-proc. roztwór chlorowodoru w alkoholu. Metoda ta znajduje zastosowanie szczególnie wtedy, gdy kwas siarkowy może wywołać reakcje uboczne. Również i to, że niejednokrotnie można przeprowadzić reakcję na zimno, decyduje o przydatności metody w przypadku związków nieodpornych na działanie wyższej temperatury [estryfikacja kwasu acetonodwukarboksylowego, Emery, Ber. **23**, 3762 (1890); Org. Synth. Coll. Vol. I, 237 (1946)].

Bardzo dobre wydajności estru bez użycia znaczniejszego nadmiaru kwasu lub alkoholu można uzyskać usuwając ze środowiska reakcji wodę w postaci podwójnej lub potrójnej mieszaniny azeotropowej.

Na przykład z mieszaniny: alkohol izoamylowy, kwas octowy, woda i ester oddestylowuje się azeotrop o *tw.* 94° i składzie 0,788 mola wody i 0,212 mola estru. Jeżeli użyje się do reakcji równocząsteczkowych ilości kwasu i alkoholu, to po oddestylowaniu mieszaniny azeotropowej w naczyniu pozostaje czysty ester. [Gay, Mion, Aumeras, Bull. soc. chim. [4] **41**, 1027 (1927)].

Usuwanie wody w postaci potrójnej mieszaniny azeotropowej przeprowadza się w ten sposób, że do mieszaniny reakcyjnej zawierającej kwas, alkohol i niewielkie ilości kwasu siarkowego lub chlorowodoru dodaje się toluenu. Wytwarzająca się w czasie reakcji woda

tworzy z alkoholem i toluenem niskowrzącą mieszaninę potrójną (np. mieszanina: alkohol etylowy, toluen i woda wrze w temp. 75°), którą oddestylowuje się podczas reakcji. Destylat suszy się węglanem potasowym i zawraca do mieszaniny reakcyjnej. Gdy temperatura kondensowanych par podnosi się ponad 78° (w przypadku alkoholu etylowego), oznacza to brak wody w destylacie, a tym samym i koniec estryfikacji. Wytworzony ester oddziela się od toluenu i alkoholu przez destylację. Estryfikacja tą metodą daje bardzo dobre wyniki dla kwasów dwukarboksylowych jak również dla kwasów aromatycznych z grupą karboksylową w łańcuchu bocznym. Kwasy aromatyczne estryfikują się trudniej i wymagają większych ilości kwasu siarkowego [Loquin, Elghozy, Bull soc. chim. [4] **41**, 445 (1927); Micovic, Bull. soc. chim. [5], **4**, 1661 (1937)]. Zamiast toluenu można stosować czterochlorek węgla [estryfikacja kwasu szczawiowego, Org. Synth. Coll. Vol. I, 261] lub benzen [estryfikacja kwasu mlekowego alkoholem izopropylowym, l. c. II 365].

Usuwanie wody ze środowiska reakcyjnego można przeprowadzić stosując również odwadniające sole nieorganiczne. Używa się do tego celu bezw. siarczanu glinowego [Senderens, Aboulenc, Ann. Chim. [9] **18**,147 (1922); Kotake, Fujita, Chem. Abstr. **23**, 97 (1929)], bezw. chlorku wapniowego, np. do estryfikacji kwasu tridecylowego [Org. Synth. Coll. Vol. II 293] oraz bezw. chlorku magnezowego [Petiunin, Ż. obszcz. chim. **10**,35 (1940)].

Metoda otrzymywania estrów z kwasów i alkoholi daje najlepsze wyniki dla alkoholi pierwszorzędowych; nieco trudniej estryfikują się alkohole drugorzędowe; najtrudniej ulegają tej przemianie alkohole trzeciorzędowe. Podobny wpływ ma również i rzędowość węgla połączonego z grupą karboksylową estryfikowanego kwasu [N. Menszutkin, Ann. **195**, 334 (1879); **197**, 193 (1879)]. Poza tym należy pamiętać o skłonności alkoholi trzeciorzędowych do wymiany grupy wodorotlenowej na chlorowce i do tworzenia eterów oraz o możliwości odszczepienia wody z wytworzeniem wiązania podwójnego.

W przypadkach, w których podane metody zawodzą, estry można otrzymać przez działanie: a. soli srebrowych lub sodowych kwasu na halogenki alkilowe, b. alkoholu na chlorki lub bezwodniki kwasowe, c. za pomocą alkoholizy.

OTRZYMYWANIE ESTRÓW Z SOLI KWASÓW I HALOGENKÓW

Reakcja otrzymywania estrów przez działanie halogenków alkilowych na sole kwasów karboksylowych przebiega według równania

$$RCOOMe + R_1X \longrightarrow RCOOR_1 + MeX$$

Najłatwiej reagują sole srebrowe i jodki alkilowe; często jednak można uzyskać dobre wyniki stosując tańsze sole sodowe lub potasowe oraz chlorki alkilowe.

Reakcję przeprowadza się bądź w obecności rozpuszczalników, jak np. benzen, toluen, chloroform, eter, kwas octowy, bądź też działa się nadmiarem jodku alkilowego bezpośrednio na sole [np. ester metylowy kwasu 2-pirolokarboksylowego, Ciamician, Silber, Ber. **17**,1152 (1884)]. Czasem reakcja zachodzi już na zimno, częściej konieczne jest kilkugodzinne lub dłuższe ogrzewanie, przy czym należy unikać dostępu wilgoci. Znanym przykładem reakcji tego typu jest otrzymywanie octanu glikolu z bromku etylenu i octanu potasowego (patrz prep. **119**). Metoda ta nadaje się do estryfikacji kwasów z grupą karboksylową przy węglu trzeciorzędowym. Stosuje się ją też dla alkoholi i kwasów o skomplikowanej budowie, wrażliwych na działanie kwasów mineralnych. Substraty nie mogą jednak zawierać grup reagujących łatwo z halogenkami alkilowymi, np. grup aminowych.

Pewną modyfikacją omawianej metody jest zastąpienie halogenków alkilowych siarczanami alkilowymi

$$RCOONa + SO_4(R_1)_2 \longrightarrow RCOOR_1 + NaOSO_2OR_1$$

Najczęściej używane są łatwo dostępne siarczany — metylowy i etylowy. Kwas organiczny rozpuszcza się zwykle w obliczonej ilości lub w nadmiarze rozc. wodorotlenku sodowego i wytrząsa z siarczanem alkilowym. Po ukończeniu reakcji mieszaninę alkalizuje się w razie potrzeby i wyodrębnia ester bądź przez ekstrakcję eterem, bądź przez odsączenie osadu [Werner, Seybold, Ber. **37**, 3658 (1904). Patrz rozdział o alkilowaniu siarczanami alkilów].

ACYLOWANIE ALKOHOLI I FENOLI

Metodą stosowaną bardzo często do otrzymywania estrów jest acylowanie alkoholi i fenoli za pomocą chlorków i bezwodników kwasowych

$$RCOCl + R_1OH \longrightarrow RCOOR_1 + HCl$$

$$(RCO)_2O + R_1OH \longrightarrow RCOOR_1 + RCOOH$$

Chlorki kwasów karboksylowych reagują bardzo łatwo z alkoholami i fenolami. Na związek hydroksylowy działa się bezpośrednio chlorkiem kwasowym; jeżeli reakcja zachodzi zbyt gwałtownie, konieczne jest chłodzenie lub zastosowanie rozpuszczalnika, np. benzenu, toluenu lub innych. Resztki niezmienionego chlorku usuwa się traktując mieszaninę roztworem węglanu sodowego. Pozostały ester oczyszcza się przez destylację lub

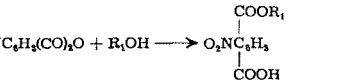
krystalizację. Zastosowanie pirydyny jako rozpuszczalnika daje często bardzo dobre wyniki. Pirydyna wiąże wydzielający się chlorowodór, przez co unika się niepożądanego wpływu chlorowodoru na wrażliwe związki [Einhorn, Holland, Ann. **301**,95 (1898)]. Ten sposób nadaje się szczególnie do wyczerpującego acylowania związków o wielu grupach wodorotlenowych [trójbenzoiloglicerynа, Prianisznikow, Praktikum po organiczeskoj chimii 1952, 89; pięciobutyryloglikoza, Hess i Messmer, Ber. **54**,499 (1921)].

Chlorkami kwasowymi reagującymi powoli z roztworami wodnymi wodorotlenków alkalicznych (np. chlorek benzoilu, chlorek p-toluenosulfonylu) acyluje się w rozcieńczonych roztworach wodorotlenku sodowego lub potasowego. Modyfikacja ta znana jest pod nazwą reakcji Schotten-Baumanna. Postępuje się zwykle w ten sposób, że do roztworu lub zawiesiny alkoholu lub fenolu w 5—10-proc. roztworze wodorotlenku sodowego dodaje się porcjami chlorek kwasowy. W razie rozgrzewania się mieszaniny należy chłodzić ją w wodzie z lodem. Używa się zwykle pewnego nadmiaru chlorku kwasowego, który w środowisku zasadowym przechodzi powoli w rozpuszczalną w wodzie sól sodową odpowiedniego kwasu. Przez cały czas wstrząsa się silnie mieszaninę reakcyjną. Wytworzony ester wydziela się bądź w postaci oleju, bądź w postaci krystalicznego osadu. Acylowanie alkoholi i fenoli chlorkami kwasowymi ma szerokie zastosowanie w preparatyce organicznej zwłaszcza, gdy chodzi o szybkie otrzymanie niewielkich ilości estru w celu identyfikacji alkoholu lub fenolu [estry p-nitrobenzoesowe, Prianisznikow l. c. 73 i estry 3,5-dwunitrobenzoesowe, R. Shriner, R. Fuson, Systiematiczeskij kaczestwiennyj analiz organiczeskich sojedinienij, przekład M. E. Mandenowa, 168].

Bezwodniki kwasowe reagują z alkoholami i fenolami znacznie wolniej niż chlorki kwasowe. W praktyce do acetylowania grup wodorotlenowych tak alkoholi, jak i fenoli stosuje się najczęściej bezwodnik octowy. Acetylowanie przeprowadza się działając bezpośrednio bezwodnikiem na związek hydroksylowy lub stosując obojętne rozpuszczalniki, [np. kwas acetylosalicylowy, patrz prep. **109** i **110**]. Reakcję przyśpiesza również niewielki dodatek stęż. kwasu siarkowego, chlorku cynkowego lub octanu sodowego. Dodatek pirydyny wpływa również dodatnio na szybkość i wydajność acylowania [Verley, Bölsing Ber. **34**, 3354 (1901); Liebermann, Ann. **331**, 362 (1904)]. Czas trwania reakcji i temperatura uzależnione są od charakteru acetylowanego związku. W pewnych przypadkach konieczne jest kilkugodzinne ogrzewanie, w innych — należy utrzymać mieszaninę reakcyjną przez dłuższy czas w lodzie. Acetylowanie bezwodnikiem octowym, podobnie jak reakcję Schotten-Baumanna, można również przeprowadzać w wodnych roztworach alkalicznych.

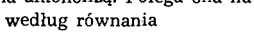
Do omawianego typu reakcji należy również działanie alkoholu na bez-

wodniki wewnętrzne kwasów dwukarboksylowych; otrzymuje się przy tym kwaśne estry, np.



ALKOHOLIZA

Na ogół rzadko stosowaną metodą otrzymywania estrów jest wymiana rodnika alkilowego estru, zwana alkoholizą. Polega ona na rozszczepianiu estrów pod wpływem alkoholi według równania



Reakcja jest odwracalna i zależnie od substratów, warunków reakcji i stosunków stechiometrycznych ustala się pewien stan równowagi. Otrzymaną mieszaninę estrów i alkoholi rozdziela się zwykle przez destylację. Czynnikiem katalizującym przemianę może być dodatek kwasu mineralnego [zamiana tłuszczów przez działanie metanolowego roztworu chlorowodoru na estry metylowe kwasów tłuszczowych, Haller, Compt. rend. **143**, 657 (1906); oleinian butylowy, Org. Synth. Coll. Vol. II, 469]. Omawianą reakcję katalizuje również obecność jonów OH. Niewielki dodatek wodorotlenku sodowego do alkoholowego roztworu estru przyśpiesza wydatnie przebieg alkoholizy [Kreman, Monatsh. **29**, 23 (1908)]. Podobnie działają alkoholany, które tworzą się w roztworze alkoholowym estru po dodaniu niewielkiej ilości sodu [Purdie, Ber. **20**, 1555 (1887)]. Za pomocą alkoholizy można otrzymać takie estry, których otrzymywanie innymi metodami jest utrudnione ze względu na wrażliwość kwasu [acetylooctan izobutylowy, Peters, Ber. **20**, 3323 (1887)].

93. MRÓWCZAN ETYLU

Opracował St. Malinowski

Metoda a

Odczynniki		Aparatura	
Kwas mrówkowy 80-proc.	57,5 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy bezw.	92 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	41 g	Deflegmator	
Kwaśny węglan sodowy, roztwór nasycony	50 ml	Chłodnica Liebiga	
		2 kolby stożkowe	200 ml
Sól kuchenna, roztwór nasycony	50 ml	Łaźnia wodna	
		Rozdzielacz	250 ml
Siarczan sodowy bezw.	6 g	Przedłużacz z bocznikiem	

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wlewa się 57,5 g (1 mol) 80-proc. kwasu mrówkowego, 92 g (2 mole) bezw. alkoholu etylowego oraz 41 g stęż. kwasu siarkowego (*1*) i ogrzewa do wrzenia w ciągu 10 godz. na łaźni wodnej. Po wymianie chłodnicy zwrotnej na deflegmator połączony z chłodnicą Liebiga oddestylowuje się ciecz wrzącą w temp. 53—54° (2). Destylat wlewa się do rozdzielacza i po wytrząsaniu z 50 ml nasyc. roztworu kwaśnego węglanu sodowego oddziela dolną warstwę wodną. Do pozostałej w rozdzielaczu górnej warstwy estrowej dodaje się 50 ml nasyc. roztworu soli kuchennej, silnie wytrząsa i po rozdzieleniu warstw oddziela się dolną warstwę roztworu soli. Górną warstwę estrową suszy się 5—6 g bezw. siarczanu sodowego. Po kilku godzinach suszenia odsączony ester destyluje się z kolby destylacyjnej poj. 200 ml ogrzewając kolbę na łaźni wodnej (3).

Wydajność: 50—60 g (67—81% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy o *tw.* 53—54°.

Uwagi

1. Kwas siarkowy dodaje się na końcu bardzo ostrożnie, najlepiej przez chłodnicę zwrotną.

2. Jeżeli ciecz destyluje jeszcze powyżej temp. 54°, to można zbierać frakcję do temp. 62°.

3. Odbieralnik łączy się z chłodnicą za pomocą przedłużacza z bocznikiem połączonym długim wężem gumowym, który odprowadza się do zlewu, gdyż mrówczan etylu ma niską temperaturę wrzenia i jest łatwo palny.

Metody otrzymywania

Patrz prep. **94.**

94. MRÓWCZAN ETYLU

Opracował J. Michalski

Metoda b

$$H \cdot COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{CaCl_2} H \cdot COOC_2H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol etylowy	135 ml	Kolba kulista	**500 ml**
Kwas mrówkowy (*1*) 85-proc.	124 g	Kolumna destylacyjna Vigreux	
Chlorek wapniowy kryst.	25 g	(długość ok. 50 cm)	
Węglan potasowy bezw.	20 g	Zestaw do destylacji zwykłej	

Mieszaninę 135 ml (2,3 mola) alkoholu etylowego, 124 g (2,3 mola) 85-proc. kwasu mrówkowego 20 g chlorku wapniowego wprowadza się do kolby kulistej poj. 500 ml zaopatrzonej w kolumnę Vigreux i ogrzewa powoli na łaźni wodnej. Po upływie krótkiego okresu czasu rozpoczyna

się destylacja mrówczanu etylu. Temperaturę łaźni wodnej reguluje się w taki sposób, aby zapewnić powolną i równomierną destylację estru. Mrówczan etylu zbiera się w granicach temp. 53—55° (*2*). W celu dalszego oczyszczenia surowy mrówczan etylu destyluje się znad 20 g bezw. węglanu potasowego zbierając frakcję wrzącą w temp. 53—54°.

Wydajność: 168 g surowego estru (wydajność prawie ilościowa w stosunku do kwasu mrówkowego), po oczyszczeniu 150 g (88% wyd. teor.).

Produkt ma postać bezbarwnej ruchliwej cieczy o przyjemnym eterycznym zapachu.

Uwagi

1. Reakcja przebiega z zadowalającą wydajnością z kwasem mrówkowym o mniejszym stężeniu (50—60%) i alkoholem 90-proc. Można stosować techniczny chlorek wapniowy.

2. Stopień czystości otrzymanego surowego estru jest wystarczający dla wielu celów. Ester można otrzymać w stanie jeszcze czystszym, jeżeli zastosuje się bardziej sprawną kolumnę rektyfikacyjną.

Mrówczan etylu stosowany do reakcji Grignarda powinien być dodatkowo suszony nad pięciotlenkiem fosforu.

Metody otrzymywania

Mrówczan etylu otrzymuje się przez estryfikację kwasu mrówkowego alkoholem etylowym wobec chlorku wapniowego (pat. niem. 334298) lub kwasu siarkowego [Senderens, Aboulenc, Compt. rend. **152**, 1671 (1911)] przez ogrzewanie mieszaniny kwasu szczawiowego, gliceryny i alkoholu etylowego [Lorin, Bull, soc. chim. [2] **5**, 12 (1866)] oraz w reakcji tlenku węgla z alkoholanem sodu, pod ciśnieniem (pat. am. 1567312).

95. OCTAN ETYLU

Opracowała Z. Żmudzka

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol etylowy	225 ml	Kolba kulista	250 ml
Kwas octowy lod.	200 ml	Wkraplacz	
Kwas siarkowy stęż.	25 ml	Chłodnica Liebiga	
Węglan sodowy, roztwór 2-proc.		Łaźnia olejowa	
Chlorek wapniowy	80 g	Rozdzielacz	500 ml
		Łaźnia wodna	

Do kolby poj. 250 ml, zawierającej 25 ml alkoholu etylowego, dodaje się powoli 25 ml stęż. kwasu siarkowego chłodząc kolbę wodą z lodem. Szyję kolby zamyka się korkiem, w którym osadzony jest wkraplacz, sięgający pod powierzchnię cieczy w kolbie i rurka prowadząca do długiej

chłodnicy Liebiga. Kolbę ogrzewa się na łaźni olejowej do temp. 140°, a po osiągnięciu tej temperatury wkrapla się mieszaninę 200 ml (3 mole) alkoholu etylowego i 200 ml (3 mole) kwasu octowego z szybkością równą szybkości oddestylowania się estru, stale utrzymując temperaturę 140° (*1*). Reakcja trwa ok. 6 godz. Destylat (*2*) zobojętnia się 2-proc. roztworem węglanu sodowego, tak aby warstwa estrowa wykazała odczyn obojętny. Octan etylu wytrząsa się z roztworem zawierającym 50 g chlorku wapniowego w 50 ml wody i pozostawia w ciągu 24 godz. nad 30 g chlorku wapniowego. Po odsączeniu destyluje się z łaźni wodnej z chłodnicą Liebiga. *Tw.* estru wynosi 77°.

Wydajność: 205 g (67% wyd. teor.).

Uwagi

1. W wyższej temperaturze powstaje również eter etylowy.

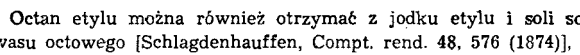
2. Destylat oprócz octanu etylu i wody zawiera nie zmieniony kwas octowy i alkohol.

Metody otrzymywania

Octan etylu można również otrzymać z jodku etylu i soli sodowej kwasu octowego [Schlagdenhauffen, Compt. rend. **48**, 576 (1874)], z bezwodnika octowego i alkoholu etylowego [Lumière, Barbier, Bull. soc. chim. [3] **35**, 627 (1906)], z innego estru kwasu octowego przez wymianę grupy alkoksylowej alkoholem etylowym [Kremann, Chem. Zentr. **1906**, II, 1246]; octan etylu powstaje także obok innych produktów jako główny produkt reakcji aldehydu octowego i alkoholanu glinu [W. Tiszczenko, Chem. Zentr. **1900**, I, 588; **1906**, II, 1309].

96. OCTAN IZOAMYLU

Opracowali R. Przytycka i St. Malinowski



Odczynniki		Aparatura	
Alkohol izoamylowy	44 g	Kolba kulista	750 ml
Kwas octowy lod.	36 g	Nasadka azeotropowa	
Benzen	176 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	10 g	Rozdzielacz	750 ml
		Zlewka	750 ml
		Deflegmator	
		Chłodnica Liebiga	
		2 kolby stożkowe	100 ml
		Kolba destylacyjna	200 ml
		Kolba destylacyjna	100 ml
		Łaźnia olejowa	

W kolbie kulistej poj. 750 ml, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową (rys. 165) i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 44 g (0,5 mola) alkoholu izoamylowego, 36 g (0,6 mola) lod. kwasu octowego, 176 g benzenu i 10 g stęż. kwasu siarkowego. Kolbę ogrzewa się w łaźni olejowej utrzymując temperaturę łaźni w granicach 140—150°. Skropliny składające się z benzenu i wytworzonej w czasie reakcji wody przedostają się z chłodnicy zwrotnej do nasadki azeotropowej, w której rozdzielają się na warstwę benzenową i wodną (*1*). Dolną warstwę wodną spuszcza się co pewien czas przekręcając kran nasadki.

Ciecz reakcyjną ogrzewa się w ciągu 8—9 godz.; łącznie wydziela się ok. 10—11 ml wody.

Po skończonym ogrzewaniu spuszcza się benzen zawarty w nasadce, a chłodnicę zwrotną wraz z nasadką wymienia się na deflegmator z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje benzen z mieszaniny reakcyjnej (*2*). Pozostałość wytrząsa się silnie w rozdzielaczu poj. 750 ml z 250 ml wody i oddziela dolną warstwę wodną. Pozostałą w rozdzielaczu górną warstwę estrową wytrząsa się kolejno ze 100 ml wody (*3*) i z 25 ml nasyc. roztworu kwaśnego węglanu sodowego.

W końcu przemywa się 50 ml wody warstwę estrową, suszy się 6—7 g bezw. siarczanu sodowego w ciągu kilku godzin. Ester destyluje się z kolby destylacyjnej poj. 200 ml z łaźni olejowej. Frakcję wrzącą do temp. 110° składającą się głównie z benzenu odrzuca się i zbiera się frakcję wrzącą w temp. 110—142°.

Frakcję tę poddaje się ponownej destylacji z kolby poj. 100 ml zbierając frakcję wrzącą w temp. 138—142°.

Wydajność: 33—39 g (50,7—60% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy o tw. 138—142°.

Uwagi

1. Intensywność wydzielania się wody jest największa w ciągu pierwszych 2—3 godz. trwania reakcji.

2. Oddestylowuje ok. 110—115 g benzenu, co łącznie z benzenem oddzielonym z nasadki wynosi ok. 130—135 g.

3. Gdyby warstwa wodna niezbyt dobrze oddzielała się od warstwy estrowej, należy dodać 10 g soli kuchennej i starannie wymieszać.

Metody otrzymywania

Octan izoamylu otrzymuje się z kwasu octowego, nadmiaru alkoholu izoamylowego i kwasu siarkowego [M. F. Bodroux, Compt. rend. **157**, 939 (1913)].

97. CHLOROOCTAN ETYLU

Opracował J. Michalski

$$CH_2Cl \cdot COOH + C_2H_5OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_2Cl \cdot COOC_2H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas chlorooctowy (patrz 1)	200 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy bezw.	120 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	20 ml	Rurka z $CaCl_2$	
Kwaśny węglan sodowy, roztwór nasyc.	50 ml	Zestaw do destylacji zwykłej	
Chlorek wapniowy	20 g	Kolumna Vigreux	

Mieszaninę 200 g (2,1 mola) kwasu chlorooctowego, 120 g (2,6 mola) bezw. alkoholu etylowego i 20 ml stęż. kwasu siarkowego wprowadza się do kolby kulistej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką zawierającą chlorek wapniowy. Kolbę ogrzewa się przez 6 godz. pod chłodnicą zwrotną i po ostudzeniu wylewa do 1 l zimnej wody. Warstwę estrową oddziela się i przemywa 50 ml nasyc. roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Surowy ester suszy się przez noc 20 g bezw. chlorku wapniowego i destyluje zbierając frakcję 142—143°.

Wydajność: 195 g (75% wyd. teor. w stosunku do kwasu chlorooctowego). Produkt ma postać bezbarwnej ruchliwej cieczy o ostrym zapachu, przypominającym zapach owoców, drażni błony śluzowe.

Metody otrzymywania

Chlorooctan etylu otrzymuje się przez estryfikację kwasu chlorooctowego alkoholem etylowym w obecności kwasu siarkowego [Conrad, Ann. 188, 218 (1877)] lub z trójchloroetylenu poprzez hydrolizę eteru etylowo-dwuchlorowinylowego [pat. niem. 221592].

98. SZCZAWIAN ETYLU

Opracowali R. Przytycka i St. Malinowski

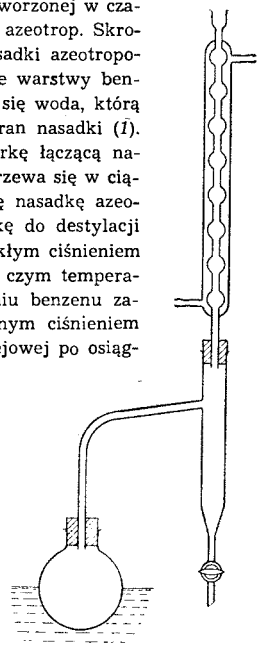
$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH \underset{}{\overset{}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas szczawiowy kryst.	63 g	Kolba kulista	750 ml
Alkohol etylowy	97 g	Nasadka azeotropowa	
Benzen	117 g	Chłodnica zwrotna	
		Chłodnica Liebiga	
		Łaźnia olejowa	
		Kolba Claisena	

Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
Płaszcz wodny
Przedłużacz dwudrożny
2 odbieralniki 100 ml
Kolba stożkowa 300 ml

W kolbie kulistej poj. 750 ml, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową (rys. 165) i chłodnicę zwrotną umieszcza się 63 g (0,5 mola) kryst. kwasu szczawiowego, 97 g (2 mole) alkoholu etylowego i 117 g (1,5 mola) benzenu. Kolbę ogrzewa się na łaźni olejowej utrzymując temperaturę łaźni w granicach 125—130°. Zawartość kolby wrze i do chłodnicy zwrotnej przedostają się pary benzenu i wytworzonej w czasie reakcji wody, która tworzy z benzenem azeotrop. Skropliny z chłodnicy zwrotnej spływają do nasadki azeotropowej, w której destylat rozdziela się na dwie warstwy benzenową i wodną. W dolnej warstwie zbiera się woda, którą co pewien czas spuszcza się przekręcając kran nasadki (*1*). Górna warstwa benzenowa ścieka przez rurkę łączącą nasadkę z kolbą do kolby reakcyjnej; kolbę ogrzewa się w ciągu 14—15 godz. (*2*), następnie wymienia się nasadkę azeotropową (*3*) i chłodnicę zwrotną, na nasadkę do destylacji i chłodnicę Liebiga, oddestylowuje pod zwykłym ciśnieniem benzen, zbierając 45—50 ml destylatu, przy czym temperatura par dochodzi do 90°. Po oddestylowaniu benzenu zawartość kolby destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem rozpoczynając ogrzewanie kolby na łaźni olejowej po osiągnięciu ciśnienia 25 mm Hg.

Pierwszą frakcję zbiera się w temp. 105—107^0_{25}. Składa się ona z resztek nie oddestylowanego pod zwykłym ciśnieniem benzenu i z innych produktów ubocznych powstałych w czasie reakcji. Gdy temperatura destylacji osiągnie 105—107^0_{25} zbiera się właściwą frakcję w temp. 98—101^0_{21} lub 78—81^0_9 (*4*). Jeżeli podczas pierwszej destylacji temperatura wrzenia była nieco niższa, wówczas otrzymany destylat poddaje się ponownej destylacji w tym samym aparacie i zbiera się frakcję wrzącą dokładnie w przepisanych granicach.



Rys. 165.

Wydajność: 63—65 g (86—89% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy.
Temperatury wrzenia: 105—107^0_{25}; 98—101^0_{21}; 78—81^0_9.

Uwagi

1. Największa ilość wody wydziela się w ciągu pierwszych 3—4 godz. trwania reakcji. Woda ta zawiera pewien procent alkoholu.

2. Po 14—15 godz. ogrzewania wydziela się łącznie 80—90 ml wody z alkoholem.

3. Benzen znajdujący się w nasadce można od razu usunąć przekręcając kran nasadki i nie wlewać go już do kolby Claisena. Usuwa się w ten sposób 40—50 ml benzenu.

4. W celu lepszego sprawdzenia temperatury wrzenia można otrzymany szczawian etylu przedestylować pod zwykłym ciśnieniem używając chłodnicy powietrznej. Temperatura wrzenia wynosi 184—186°.

Metody otrzymywania

Szczawian etylu można otrzymać również metodą azeotropową używając jako środka odwadniającego czterochlorku węgla [H. T. Clarke, H. W. Davis, Org. Synth. Coll. Vol. **I**, 261 (1946)], toluenu, trójchloroetylenu, eteru lub chloroformu [E. Thielpape, H. Fulde, Ber. **66**, 1945 (1933)].

Można go również otrzymać z bezw. kwasu szczawiowego i bezw. alkoholu etylowego [I. Kenyon, Org. Synth. Coll. Vol. **I**, 263 (1946)] lub z kryst. kwasu szczawiowego, alkoholu i chlorowodoru [R. Anschütz, Ber. **16**, 2414 (1883)].

99. CYJANOOCTAN ETYLU

Opracowała N. Porowska

$$Cl \cdot CH_2 \cdot COONa + NaCN \longrightarrow CN \cdot CH_2 \cdot COONa + NaCl$$

$$CN \cdot CH_2 \cdot COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CN \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas chlorooctowy (patrz 1)	94,5 g	Kolba kulista z szeroką szyją	1 l
Węglan sodowy	54 g	Kolba kulista	250 ml
Cyjanek sodowy	55,2 g	Kolba ssawkowa	
Kwas solny 30-proc.	150 g	Rozdzielacz	500 ml
Kwas siarkowy	5 g	Kolba Claisena z deflegmatorem	250 ml
Alkohol etylowy	215 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Alkohol etylowy bezw.	175 ml	Deflegmator	
Benzen	200 ml	Mieszadło mechaniczne	
		Łaźnia wodna	
		Lejek sitowy	
		Chłodnica zwrotna	
		Chłodnica Liebiga	

W otwartej kolbie kulistej poj. 1 l rozpuszcza się 94,5 g (1 mol) kwasu chlorooctowego w 135 ml wody. Roztwór ogrzewa się do temp. 50° i zobo-

jętnia 54 g (1,02 mola) węglanu sodowego. Następnie roztwór studzi się do temperatury pokojowej.

Jednocześnie rozpuszcza się w kolbie poj. 250 ml 55,2 g (1,1 mola) cyjanku sodowego w 140 ml wody. Roztwór cyjanku ogrzewa się do temp. 55° i następnie studzi się do temperatury pokojowej.

Do roztworu chlorooctanu sodowego wlewa się ostrożnie roztwór cyjanku sodowego stosując przy tym silne mechaniczne mieszanie. Mieszanina ogrzewa się silnie; kolbę należy chłodzić zimną wodą tak, aby temperatura reakcji nie przekroczyła 95° (*1*).

Po dodaniu cyjanku sodowego miesza się roztwór w ciągu 5 min. i ogrzewa do wrzenia w ciągu 5 min. (*2*). Roztwór studzi się wodą i stale mieszając zakwasza się 150 g kwasu solnego ($d = 1{,}15$) (wyciąg — HCN!). Kolbę zaopatruje się w deflegmator i kapilarę (*3*), przenosi się na łaźnię wodną o temp. 50—60° (*4*). Roztwór odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem (15—20 mm Hg) możliwie jak najdokładniej (*5*).

Pozostałość po destylacji zadaje się 115 ml alkoholu etylowego. Wydzielony osad chlorku sodowego odsącza się na lejku sitowym i przemywa dwiema porcjami po 50 ml alkoholu etylowego. Alkoholowy roztwór przelewa się do poprzednio używanej kolby kulistej poj. 1 l zaopatrzonej w deflegmator i poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem z łaźni wodnej o temp. 45—50° (*6*).

Po oddestylowaniu alkoholu i wody do roztworu dodaje się 115 ml bezw. alkoholu etylowego, 3,5 g stęż. kwasu siarkowego (*7*) i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej w ciągu 3 godz.

Produkt reakcji poddaje się ponownej destylacji w sposób podany wyżej. W kolbie pozostaje olej, do którego dodaje się 60 ml bezw. alkoholu, 1,4 g kwasu siarkowego i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godz. Następnie ponownie oddestylowuje się alkohol z łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Olej przelewa się do rozdzielacza i usuwa się nadmiar kwasu stęż. roztworem węglanu sodowego. Górną warstwę estru oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje czterokrotnie benzenem. Około połowy produktu wydobywa się z warstwy wodnej. Oddzielony ester łączy się z ekstraktem benzenowym i przelewa się do kolby Claisena poj. 250 ml. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z łaźni wodnej kolbę Claisena przenosi się na łaźnię olejową i destyluje się ester zbierając frakcję wrzącą w temp. 91—92°/$_{10}$ (*8*).

Wydajność produktu zawierającego 97—98% cyjanooctanu wynosi 94—95 g (82—84% wyd. teor.).

Uwagi

1. W czasie zbyt gwałtownej reakcji może powstać sól kwasu glikolowego.

2. Roztwór staje się ciemnożółty lub brązowy.

3. Podczas odparowywania roztworu wypada obfity osad chlorku sodowego, co powoduje silne podrzucanie cieczy. Z tego względu użycie deflegmatora jest konieczne. Do odparowywania należy zamontować chłodnicę Liebiga dług. 50—60 cm.

4. Wyższa temperatura łaźni może powodować rozkład kwasu cyjanooctowego.

5. Pod koniec odparowywania w destylacie jest nieco chlorowodoru.

6. Wyższa temperatura łaźni powoduje powstawanie malonianu etylowego.

7. Po dodaniu alkoholu i kwasu siarkowego może wytrącić się nieco chlorku sodowego. Osadu tego można nie odsączać.

8. Temperatura wrzenia estru wynosi 97—98°$_{16}$ 101—102°$_{19}$ i 107—108°$_{27}$.

Metody otrzymywania

Cyjanooctan etylu otrzymuje się z kwasu chlorooctowego, cyjanku sodowego i etanolu [Org. Synth. Coll. Vol. **I**, 254 (1946)], z chlorooctanu etylu i cyjanku potasowego [B. Finkelstein, Ann. **133**, 339 (1865); Noyes J. Am. Chem. Soc. **26**, 1545 (1904); pat. niem. 640509].

100. MALONIAN ETYLU

Opracowali A. Sacha i Z. Eckstein

$$CN \cdot CH_2COONa + 2\,H_2SO_4 + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow CH_2(COOC_2H_5)_2 + NH_4HSO_4 + NaHSO_4$$

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanooctan sodowy (patrz **150A**)	825 g	Kolba kulista	6 l
Kwas siarkowy stęż.	748 ml	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy (956 ml)	765 g	Rozdzielacz	5 l
Benzen	500 ml	Zestaw do destylacji zwykłej	
Węglan sodowy, roztwór 10-proc.	300 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
		Łaźnia olejowa	

Sól sodową kwasu cyjanooctowego otrzymuje się z 472,5 g kwasu chlorooctowego wg przepisu **150 A.**

Do kolby kulistej, poj. 6 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr (osadzone w korku gumowym z dwoma otworami), wlewa się 956 ml (765 g, 16 moli) alkoholu etylowego. Kolbę chłodzi się i przez chłodnicę wlewa porcjami 1378 g (748 ml, 13,5 moli) stęż. kwasu siarkowego. Kwas należy dodawać powoli wstrząsając od czasu do czasu zawartość kolby.

tak aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 40°. Roztwór chłodzi się do temp. 20° i po wyjęciu chłodnicy wsypuje się szybko 825 g suchego cyjanooctanu sodu i zakłada z powrotem chłodnicę zwrotną. Aparaturę umieszcza się pod wyciągiem i wstrząsa zawartość kolby. Temperatura mieszaniny szybko się podnosi (*1*) i wywiązuje się chlorowodór. Gdy temperatura już samorzutnie nie wzrasta, kolbę ogrzewa się powoli na łaźni olejowej do wrzenia cieczy; temperaturę tę utrzymuje się przez 4—5 godz. co pewien czas wstrząsając zawartość kolby (*2*). Po ochłodzeniu do temp. 30—40° dodaje się 500 ml benzenu, wstrząsa kolbą, a następnie wlewa 2 l wody i oddziela się w rozdzielaczu warstwę wodno-alkoholową od górnej warstwy benzenowo-estrowej (*3*). Wyciąg benzenowy zobojętnia się przez wytrząsanie z 10-proc. wodnym roztworem węglanu sodowego nasyconego solą kuchenną (*4*), potem przemywa wodą. Ekstrakt benzenowy destyluje się początkowo pod ciśnieniem zwykłym do temp. 90°, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję o *tw.* $80°_4$ (*5*) $d = 1{,}055—1{,}061$.

Wydajność: 450 g malonianu etylu (56% wyd. teor. w stosunku do kwasu chlorooctowego).

Produkt jest bezbarwną cieczą o zapachu owoców.

Uwagi

1. Reakcja jest egzotermiczna. Wywiązujący się chlorowodór można absorbować w bieżącej wodzie (rys. 80 c).

2. Praktycznie w tym samym czasie ustaje wywiązywanie się chlorowodoru.

3. Warstwę wodno-alkoholową można ekstrahować jeszcze 2 razy po 250 ml benzenu. Pozwala to na podniesienie wydajności estru do 60—65% wyd. teor.

4. Ułatwia to rozdzielenie się warstw. Wodę do przemycia należy też nasycić solą kuchenną.

5. *Tw.* wynosi 82—$84°_8$ oraz $90°_{15}$. Pod ciśnieniem zwykłym malonian etylu wrze w temp. 198—199°, jednak ulega lekkiemu rozkładowi, żółknie i nabiera nieprzyjemnego zapachu.

Metody otrzymywania

Metoda powyższa [BIOS 1404; A. A. Ross, F. E. Bibbins, Ind. Eng. Chem. **29**, 1341 (1937)] jest przystosowana do warunków laboratoryjnych.

Malonian etylu powstaje przez estryfikację kwasu malonowego alkoholem etylowym w obecności chlorowodoru [B. Finkelstein, Ann. **133**, 349 (1865)]; otrzymuje się go także z soli wapniowej kwasu malonowego (trudno rozpuszczalnej w wodzie) przez działanie alkoholu etylowego, stęż. kwasu solnego w obecności bezw. chlorku wapniowego. Malonian etylu

tworzy się również przez dekarbonylację estru etylowego kwasu oksalilooctowego [W. Wislicenius, M. Nassauer, Ber. **27**, 795 (1894)]. Powstaje w czasie jednoczesnej hydrolizy i estryfikacji kwasu cyjanooctowego w obecności alkoholu i kwasu siarkowego [L. Claisen, H. Venable, Ann. **218**, 131 (1889); A. W. Noyes, Am. Chem. J. **18**, 1105 (1896); Chem. Zentr: **1897**, I, 282].

101. BENZOESAN ETYLU

Opracował St. Malinowski

$$C_6H_5COOH + HOC_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5CO \cdot OC_2H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas benzoesowy	122 g	Kolba kulista	1 l
Alkohol etylowy	92 g	Kolba Claisena	250 ml
Benzen	270 ml	2 kolby kuliste	150 ml
Kwas siarkowy stęż.	3,5 g	Przedłużacz dwudrożny	
		Chłodnica Liebiga	
		Chłodnica zwrotna	
		Zlewka	250 ml
		Nasadka azeotropowa	
		Rozdzielacz	1 l
		Łaźnia olejowa	

W kolbie kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w nasadkę do estryfikacji azeotropowej (rys. 165) i w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 122 g (1 mol) kwasu benzoesowego, 92 g (2 mole) alkoholu etylowego, 270 ml benzenu i 3,5 g stęż. kwasu siarkowego. Kolbę ogrzewa się w łaźni olejowej do wrzenia w ciągu 12 godz. Para składająca się z par benzenu, wydzielonej w czasie reakcji wody i alkoholu, skrapla się w chłodnicy zwrotnej. Skropliny zbierają się w nasadce azeotropowej, gdzie następuje ich rozwarstwienie. Górna warstwa benzenowa ścieka z powrotem do kolby reakcyjnej; warstwę dolną, składającą się z wydzielonej w czasie reakcji wody i niedużej ilości alkoholu, otwierając kran nasadki wypuszcza się do cylindra miarowego, w którym mierzy się ilość wydzielonej w czasie reakcji wody. Zazwyczaj po 7—8 godz. gotowania warstwa wodna przestaje się zbierać. Ogółem wydziela się ok. 23—26 ml warstwy wodnej. Po 12 godz. ogrzewania odstawia się palnik i po ochłodzeniu zawartość kolby przelewa się do mniejszej kolby, zaopatruje się ją w nasadkę destylacyjną oraz chłodnicę Liebiga i oddestylowuje 275 ml cieczy, składającej się z benzenu i nadmiaru alkoholu etylowego. Zawartość kolby przelewa się do kolby Claisena poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę Liebiga, przedłużacz dwudrożny i 2 odbieralniki poj. 150 ml. Kolbę umieszcza się w łaźni olejowej, łączy się z manometrem rtęciowym i pompą wodną. Po uruchomieniu pompki wodnej rozpoczyna się ogrzewanie łaźni. Zbiera się pierwszą frakcję dotąd, aż temperatura destylatu wzrośnie do $101^0{}_{20}$. Orzymuje się 9—11 g

przedgonu składającego się z resztek nie oddestylowanego pod zwykłym ciśnieniem benzenu i alkoholu. Następnie zbiera się osobno frakcję właściwą w granicach temperatur 101—103°$_{20}$.

Wydajność: 146 g benzoesanu etylu (97% wyd. teor. w stosunku do kwasu benzoesowego) w postaci bezbarwnej cieczy, o charakterystycznym silnym zapachu, o *tw.*: 70—71°$_4$; 86,5°$_{10}$; 101,5°$_{20}$; 108°$_{36}$.

Metody otrzymywania

Benzoesan etylu można otrzymać z kwasu benzoesowego i alkoholu etylowego przez przepuszczanie gazowego chlorowodoru [Dunas i Boullay, Ann. Chim. [2] **37**, 20 (1927)] lub przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną kwasu benzoesowego, alkoholu etylowego i kwasu siarkowego [E. Fischer, Speier, Ber. **28**, 3254 (1895)].

102. SALICYLAN METYLU

Opracował J. Ciechanowski

$$o\text{-HO}\cdot C_6H_4\cdot COOH + CH_3OH \underset{\longleftarrow}{\overset{H_2SO_4}{\longrightarrow}} o\text{-HO}\cdot C_6H_4\cdot COOCH_3 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy (patrz **80**)	34,5 g	Kolba kulista	300 ml
Alkohol metylowy bezw. (100 ml)	80 g	Kolba stożkowa	50 ml
Kwas siarkowy stęż. (10 ml)	18,4 g	Kolba destylacyjna z nisko umieszczoną rurką boczną	75 ml
Węglan sodowy bezw.	25 g	Rozdzielacz	500 ml
Siarczan magnezowy bezw.	5 g	Chłodnica zwrotna	
		Chłodnica Liebiga	
		Chłodnica powietrzna	
		Łaźnia wodna	
		Łaźnia powietrzna	

Do kolby kulistej poj. 300 ml wprowadza się 34,5 g (0,25 mola) kwasu salicylowego i 80 g (100 ml, 2,5 mola) bezw. alkoholu metylowego. Do mieszaniny tej dodaje się powoli, dobrze wstrząsając zawartość kolby, 10 ml (18,4 g) stęż. kwasu siarkowego; zakłada się chłodnicę zwrotną i ogrzewa kolbę na łaźni wodnej do słabego wrzenia w ciągu 6 godz. Wtedy zamienia się chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i oddestylowuje z łaźni wodnej nadmiar alkoholu metylowego. Po oziębieniu zawartość kolby wytrząsa się w rozdzielaczu z 300 ml wody i pozostawia w spokoju w celu oddzielenia się warstwy olejowej od warstwy wodnej. Spuszcza się dolną warstwę wodną i przemywa olej kolejno: 25 ml wody (*1*), stęż. roztworem węglanu sodowego do zasadowego odczynu wobec lakmusu (*2*) i znów wodą. Przemyty ester suszy się 5 g bezw. siarczanu magnezowego w ciągu 0,5 godz. Ciecz sączy się przez mały sączek do kolby destylacyjnej (z nisko osadzoną rurką boczną), którą łączy się z chłodnicą

powietrzną. Następnie destyluje się ester z siatki zbierając frakcję w temp. 221—224°. Lepiej destylować go pod zmniejszonym ciśnieniem; wtedy należy zbierać frakcję wrzącą w temp. 115—117°/20.

Wydajność: ok. 32 g (ok. 84% wyd. teor.).

Salicylan metylu jest bezbarwną cieczą o *tt.* — 8,6° i *tw.* 223°, 101°/12. Ma on zapach olejku bluszczowego (gaultheriowego); rozpuszcza się w alkoholu i innych rozpuszczalnikach organicznych oraz w niezbyt stężonych roztworach wodorotlenku potasowego, z których daje się wytrącić ponownie w stanie niezmienionym za pomocą kwasów. Z roztworem chlorku żelazowego daje czerwone zabarwienie.

Uwagi

1. Gdyby podczas przemywania estru wodą lub roztworem węglanu sodowego na skutek stosunkowo małej różnicy w ciężarach właściwych obydwu cieczy wytworzyła się emulsja, należy dodać do niej ok. 10—15 ml czterochlorku węgla i silnie wstrząsnąć. Wówczas łatwo oddzieli się warstwa czterochlorku węgla zawierająca rozpuszczony ester i opadnie na dno rozdzielacza. Warstwę tę spuszcza się i postępuje z nią dalej tak, jak podano w przepisie.

2. Podczas przemywania estru roztworem węglanu sodowego wydziela się dwutlenek węgla, nie można więc korkować rozdzielacza.

Metody otrzymywania

Salicylan metylu otrzymuje się z kwasu salicylowego i alkoholu metylowego w obecności kwasu siarkowego [A. Cahours, Ann. **48**, 63 (1843); **74**, 314 (1850); Ann. Chim. [3] **10**, 332 (1844): L. Schreiner. Ann. **197**, 17 (1879)] oraz z kwasu salicylowego i alkoholu metylowego w obecności chlorowodoru [Meyer, Sudborough, Ber. **27**, 1581 (1894)].

103. SALICYLAN IZOAMYLU

(Nazwy handlowe perfumeryjne: Orchidée, Tréfol)

Opracował J. Ciechanowski

$$o\text{-HO}\cdot C_6H_4COOH + C_5H_{11}OH \underset{\longleftarrow}{\overset{H_2SO_4}{\longrightarrow}} o\text{-HO}\cdot C_6H_4\cdot COOC_5H_{11} + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy (patrz **80**)	34.5 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol amylowy fuzlowy (270 ml)	220 g	Kolba stożkowa	100 ml
Kwas siarkowy stęż. (10 ml)	18,4 g	Kolba Claisena	100 ml
Węglan sodowy bezw.	25 g	Chłodnica zwrotna	
Siarczan magnezowy bezw.	8 g	Chłodnica Liebiga	
		Rozdzielacz	1 l
		Łaźnia powietrzna	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

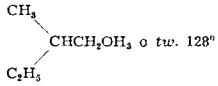
Podczas otrzymywania salicylanu amylu postępuje się w sposób podany dla salicylanu metylu (prep. **102**). Różnica polega na tym, że nadmiar alkoholu amylowego (*1*) oddestylowuje się ogrzewając nie na łaźni wodnej, lecz na łaźni powietrznej lub na siatce, a surowy ester destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność: ok. 24 g (ok. 81% wyd. tor.).

Salicylan izoamylu jest cieczą bezbarwną o zapachu przypominającym koniczynę i pewne gatunki storczyków, *tw.* 276—277°$_{743}$, 151—152°$_{15}$. W wodzie jest on prawie nierozpuszczalny, rozpuszcza się zaś w alkoholu, eterze i chloroformie (*2*).

Uwagi

1. Do estryfikacji używa się alkoholu fuzlowego, w którego skład wchodzą dwa alkohole amylowe: alkohol izoamylowy pierwszorzędowy $(CH_3)_2CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH$ o *tw.* 131° i drugorzędowy butylokarbinol



2. Otrzymany ester jest mieszaniną estrów alkoholów wymienionych w uwadze *1*.

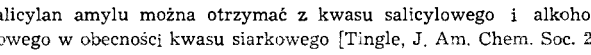
Metody otrzymywania

Salicylan amylu można otrzymać z kwasu salicylowego i alkoholu amylowego w obecności kwasu siarkowego [Tingle, J. Am. Chem. Soc. **24**, 278 (1900)] lub w obecności chlorowodoru [Lyonnet, Chem. Zentr. **1901**, I, 414], albo z salicylanu metylowego, pięciochlorku fosforu i alkoholu amylowego [Drion, Ann. **92**, 313 (1854)].

104. p-AMINOBENZOESAN-*n*-BUTYLU I JEGO PIKRYNIAN

(pikrynian butezyny)

Opracowała N. Porowska



Odczynniki		Aparatura	
Kwas p-aminobenzoesowy (patrz **214**)	13,7 g	Kolba kulista z długą szyją	500 ml
Alkohol n-butylowy	49 g	2 kolby stożkowe	750 ml
Kwas siarkowy 92-proc.	12,8 g	Kolba stożkowa	200 ml
Kwas pikrynowy	5,12 g	Kolba ssawkowa	
		Chłodnica zwrotna	

Alkohol etylowy	100 ml	Chłodnica Liebiga
Benzyna lekka	500 ml	Lejek sitowy
Amoniak roztwór 25-proc.	15 ml	Lejek zwykły
		Płaszcz do ogrzewania lejka
		Zestaw do destylacji z parą wodną

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 13,7 g (0,1 mola) kwasu p-aminobenzoesowego i 49 g (0,66 mola) alkoholu butylowego. Po starannym wymieszaniu reagentów wlewa się 12,8 g (0,115 mola) 92-proc. kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 6 godz. Wytworzona w pierwszym etapie reakcji zawiesina siarczanu kwasu p-aminobenzoesowego znika po 2 godz. i roztwór przybiera barwę ciemnoróżową.

Po skończonej reakcji wlewa się do kolby 100 ml wody i mieszaninę destyluje z parą wodną; w ten sposób regeneruje się ok. 30 g alkoholu butylowego stanowiącego górną warstwę destylatu.

Zawartość kolby po destylacji chłodzi się w wodzie z lodem. Z roztworu krystalizuje siarczan estru, który odsącza się na lejku sitowym i przemywa kilkakrotnie zimną wodą.

Wydajność: ok. 19 g surowego produktu o *tt.* 184—189°. Surowy siarczan estru można przekrystalizować z wody (*1*). Czysty produkt topi się w temp. 187—189° z rozkładem.

Surowy siarczan estru kwasu p-aminobenzoesowego rozpuszcza się w gorącej wodzie i ostrożnie alkalizuje ok. 15 ml stęż. roztworu amoniaku. Z roztworu wydziela się wolna butezyna w postaci oleju krzepnącego w temp. ok. 45°; zawiesinę estru w wodzie chłodzi się w strumieniu zimnej wody i odsącza na lejku sitowym. Osad surowej butezyny suszy się w eksykatorze pod zmniejszonym ciśnieniem i krystalizuje następnie z benzyny lekkiej (*2*).

Wydajność: 13,5—14 g (70—72% wyd. teor. w stosunku do kwasu p-aminobenzoesowego); *tt.* 58—59°.

Pikrynian butezyny. Do 100 ml alkoholu etylowego znajdującego się w kolbie stożkowej poj. 200 ml wprowadza się 5,72 g (0,025 mola) suchego kwasu pikrynowego i 9,66 g (0,05 mola) butezyny. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej w ciągu 15 min. Roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej i wkrapla silnie mieszając do 700 ml zimnej wody. Z mieszaniny wypada obfity drobnokrystaliczny jasnożółty osad pikrynianu. Osad odsącza się na lejku sitowym i suszy na powietrzu.

Wydajność 14,7 g (95% wyd. teor.); *tt.* 110—111,5°.

Uwagi

1. Do otrzymania wolnego estru krystalizacja siarczanu jest zbędna.

2. Surowy ester można przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem *tw.* 173—174°$_8$.

Metody otrzymywania

Butezynę można otrzymać z kwasu p-aminobenzoesowego i butanolu wobec chlorowodoru [Soc. chim. d. Usines de Rhône, pat. szwajc. 90590], z p-nitrobenzoesanu butylu przez redukcję żelazem i kwasem solnym [S. Hazlet i C. Dornfeld, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1781—2 (1944)] oraz z soli sodowej lub potasowej kwasu p-aminobenzoesowego i chlorku butylu (Abbot Lab. pat. ang. 252870).

105. AZOTYN AMYLU

Opracowała Z. Żmudzka

$$2\,C_5H_{11}OH + 2\,NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,C_5H_{11}ONO + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura
Alkohol amylowy	77 g	Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Azotyn sodowy	38 g	Mieszadło
Kwas siarkowy stęż.	25 g	Wkraplacz
Kwaśny węglan sodowy	1 g	Lejek sitowy
Siarczan sodowy bezw.	5 g	Zestaw do destylacji pod zmniej-
Chlorek sodowy	3 g	szonym ciśnieniem

Do kolby kulistej z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr sięgający prawie dna kolby oraz chłodzonej mieszaniną oziębiającą, wlewa się roztwór 38 g (0,55 mola) azotynu sodowego w 150 ml wody. Gdy temperatura roztworu obniży się do 0°, wkrapla się mieszaninę 15 ml wody, 25 g (0,5 mola) stęż. kwasu siarkowego i 77 g (0,5 mola) alkoholu amylowego. Wahania temperatury nie powinny przekroczyć ± 1°, wkraplanie trwa ok. 2 godz. Po odstaniu w ciągu 15 godz. należy odsączyć wydzielony siarczan sodowy i w rozdzielaczu oddzielić lekko żółto zabarwioną warstwę azotynu amylu od wody (*1*), a w celu usunięcia resztek kwasu siarkowego przemyć roztworem kwaśnego węglanu sodowego i chlorku sodowego. Azotyn amylu osuszony bezw. siarczanem sodowym destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. *Tw.* wynosi 29°$_{40}$, 104°$_{760}$.

Wydajność: 45 g (80% wyd. teor.).

Uwagi

1. Wchłanianie par azotynu amylu wywołuje bóle głowy i serca. Należy go przechowywać w chłodnym i suchym miejscu najwyżej dwa tygodnie od chwili jego otrzymania. Produkty rozkładu azotynu amylu zawierają wodę, tlenki azotu, alkohol amylowy i polimery aldehydu.

Metody otrzymywania

Azotyn amylu otrzymuje się z alkoholu amylowego i azotynu sodowego [Pexters, Bull. soc. chim. Belg. **1906**, 796].

106. JEDNOOCTAN I DWUOCTAN CELULOZY

Opracował J. Ciechanowski

$$\left[C_6H_{10}O_5\right]_x + \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3COOH} \left[C_6H_9O_5\cdot(CH_3CO)\right]_x$$

$$\left[C_6H_{10}O_5\right]_x + \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3COOH} \left[C_6H_9O_5\cdot(CH_3CO)_2\right]_x$$

Odczynniki			Aparatura	
Chlorek cynkowy bezw.		12 g	Zlewka	250 ml
Kwas octowy lod.	(108 ml)	112.5 g	Zlewka grubościenna	6 l
Bezwodnik octowy		60 g		
Kwas octowy 50-proc.				
Bawełna		6 g		

W zlewce poj. 250 ml rozpuszcza się 12 g bezw. chlorku cynkowego w 48 ml lod. kwasu octowego. Do roztworu tego dodaje się małymi porcjami 6 g bawełny (o dobrych własnościach włoskowatych), biorąc za każdym razem bardzo małą jej ilość i zanurzając ją za pomocą termometru całkowicie w cieczy tak, aby wszystkie włókienka nasyciły się cieczą, zanim doda się nową porcję bawełny. Po dodaniu całkowitej ilości bawełny mieszaninę pozostawia się w spokoju na 10—15 min., po czym dodaje w 5 porcjach 60 g bezwodnika octowego starannie mieszając masę pałeczką szklaną. W końcu zakrywa się zlewkę szkłem zegarkowym i wstawia do suszarki utrzymując temp. 50° w ciągu 48 godz., po czym dzieli się produkt na dwie równe części i przerabia dalej na jednooctan i dwuoctan celulozy.

Jednooctan celulozy. Połowę roztworu rozcieńcza się zadając 5-krotnie lod. kwasem octowym w porcjach po 12 ml. Otrzymany roztwór wylewa się powoli i stopniowo do 4 l wody mieszając bardzo energicznie. Osad octanu celulozy przemywa się kilkakrotnie przez dekantację wodą destylowaną aż do zupełnego odmycia kwasu, po czym wyciska się go do sucha w ręku. Produkt suszy się w końcu w suszarce w temp. 50°.

Dwuoctan celulozy. Drugą część roztworu zadaje się 50-proc. kwasem octowym w ilości 15% jej objętości i pozostawia w spokoju na 12—16 godz. utrzymując temp. ok. 50°. Powstały gęsty syrop wylewa się do 4 l wody i przemywa tak samo jak w przypadku poprzednim. Odmyty produkt suszy się w suszarce w temp. 50°.

Wydajność ogólna: ok. 6 g.

Mieszanina octanów celulozy stanowi bezbarwną, kłaczkowatą masę podobną do bawełny. Topi się w granicach temp. 150—270° zależnie od stopnia depolimeryzacji.

Dwuoctan celulozy rozpuszcza się w acetonie, metyloetyloketonie, estrach kwasów mrówkowego i octowego oraz w wielu innych rozpuszczalnikach. Zwilżony niewielką ilością acetonu tworzy galaretowatą masę. Jest prawie niepalny i dość odporny na działanie kwasów. Alkalia łatwo go hydrolizują. Natomiast w porównaniu z azotanami celulozy jest on mniej odporny na działanie wody.

Metody otrzymywania

Octany celulozy otrzymuje się działając na odpadki bawełny (linters) kwasem octowym i bezwodnikiem octowym w obecności kwasu siarkowego. Wobec trudności zatrzymania reakcji na stadium dwuoctanu zazwyczaj doprowadza się ją do końca, tj. do powstania trójoctanu i następnie odszczepia się jedną grupę acetylową. Octany celulozy można otrzymać przez ostrożną estryfikację celulozy kwasem i bezwodnikiem octowym w obecności chlorku cynkowego [Franchimont, Ber. **12**, 1941 (1879); Claessen, pat. niem. 222450, Chem. Zentr. **1910**, II. 48; Cross, Briggs, pat. niem. 224330. Chem. Zentr. **1910**, II, 515; Ost. Z. angew. Chem. **24**, 1304, 1307 (1911); Eichengrün, Z. ang. Chem. **24**, 1306 (1911)].

107. DWUAZOTAN CELULOZY

Opracował J. Ciechanowski

$$\left[C_6H_{10}O_5\right]_x \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} \left[C_6H_8O_5(ONO_2)_2\right]_x$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas siarkowy (d = 1,84) (35 ml)	64,5 g	Zlewka	200 ml
Kwas azotowy (d = 1,4) (25 ml)	35 g	Zlewka grubościenna	4 l
Alkohol etylowy		Lejek sitowy	
Bibuła do sączenia	5 g	Kolba ssawkowa	
		Łaźnia wodna	

Do zlewki poj. 200 ml wlewa się 25 ml stęż. kwasu azotowego (d=1,4). Do kwasu tego wlewa się ostrożnie 35 ml stęż. kwasu siarkowego (d=1,84). Zlewkę chłodzi się do temp. 35°. Arkusze bibuły do sączenia marszczy się i zgniata tak, aby były zupełnie miękkie, po czym się je rozdrabnia. Odważa się 5 g tak przygotowanej bibuły i dodaje po kilka kawałków na raz do mieszaniny kwasów zanurzając je natychmiast w cieczy za pomocą termometru. Temperatura masy reakcyjnej przez cały czas musi być utrzymana poniżej 35°. Mieszaninę pozostawia się w spokoju w ciągu 1 godz., po czym dekantuje mieszaninę kwasów do ok. 500 ml wody i wylewa do zlewki. Zlewkę zawierającą nitrocelulozę napełnia się jak

najszybciej wodą z kranu i zawartość jej wylewa do naczynia poj. 4 l, zawierającego 3 l wody. Nitrocelulozę przemywa się kilkakrotnie wodą przez dekantację i w końcu zawiesza ją w alkoholu etylowym. Po czterokrotnym przemyciu alkoholem etylowym odsącza się ją do sucha na lejku sitowym.

Wydajność: ok. 6 g.

Dwuazotan celulozy jest masą bezbarwną, bezpostaciową, łatwo palną, rozpuszczalną w wielu rozpuszczalnikach organicznych, jak w acetonie, estrach, mieszaninie (2:3) eteru i alkoholu.

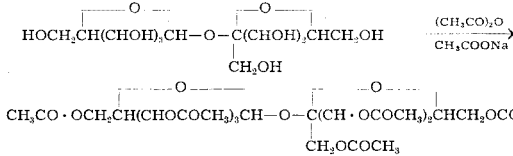
Przygotowanie celuloidu. 5 g nitrocelulozy umieszcza się w małym moździerzu porcelanowym, zwilża alkoholem i dodaje ok. 2 g kamfory. Masę wygniata się tłuczkiem tak długo, aż zniknie włóknista budowa nitrocelulozy i powstanie jednorodna masa plastyczna. Można z niej uformować płytkę lub blok, które należy wysuszyć w suszarce elektrycznej w temp. 35—40°.

Metody otrzymywania

Dwuazotan celulozy otrzymuje się przez działanie mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego na czystą celulozę [Häussermann, Z. angew. Chem. **23**, 1761 (1910); Jentgen, l. c. **25**, 944 (1912)]. Nitrocelulozę otrzymuje się w przemyśle przez działanie mieszaniny stęż. kwasu azotowego i siarkowego na oczyszczone odpadki bawełny (linters).

108. OŚMIOACETYLOSACHAROZA

Opracowała Anna Chodkowska



Odczynniki		Aparatura	
Sacharoza	35 g	Kolba kulista	250 ml
Bezwodnik octowy (patrz **148**)	40 g	Chłodnica zwrotna	
Octan sodowy bezw.	16,5 g	Kolba stożkowa	250 ml
Alkohol etylowy	300 ml	Lejek sitowy	
		Lejek szklany zwykły	
		Płaszcz do ogrzewania lejka	

W kolbie kulistej o poj. 250 ml, umieszcza się 16,5 g (0,2 mola) bezw. octanu sodowego (*1*) i 40 g (0,4 mola) bezwodnika octowego. Do tej mieszaniny dodaje się małymi porcjami 35 g (0,1 mola) dobrze sproszkowanej sacharozy przez cały czas energicznie wstrząsając kolbą. Po wprowadzeniu

całej ilości sacharozy ogrzewa się kolbę na siatce z azbestem pod chłodnicą zwrotną (2) w ciągu ok. 0,5 godz. Acetylosacharoza powstaje jako gęsty żółtawy olej. Należy go dokładnie przemyć zimną wodą, aby usunąć niezmienione substraty reakcji i przekrystalizować z alkoholu etylowego. W razie potrzeby ośmioacetylosacharozę można odbarwić przez wygotowanie z węglem aktywnym.

Wydajność: ok. 30 g ośmioacetylosacharozy (ok. 50% wyd. teor.).

Ośmioacetylosacharoza krystalizuje z alkoholu w postaci bezbarwnych kryształów o tt. 67°. Jest ona rozpuszczalna w typowych rozpuszczalnikach organicznych; bardzo trudno rozpuszcza się w zimnej wodzie, nieco lepiej w gorącej.

Uwagi

1. Bezw. octan sodowy otrzymuje się przez wyprażenie w temp. ponad 320° ok. 30 g uwodnionego octanu sodowego.

2. Należy ogrzewać bardzo ostrożnie, aby uniknąć rozkładu sacharozy. Przy pierwszych oznakach rozkładu (ciemnienie mieszaniny) ogrzewanie należy przerwać.

Metody otrzymywania

Ośmioacetylosacharozę otrzymuje się przez działanie bezwodnika octowego na sacharozę w obecności octanu sodowego [W. Königs, E. Knorr, Ber. **34**, 4347 (1901)] lub w obecności pirydyny [C. S. Hudson, J. M. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **37**, 2753 (1915)].

109. KWAS ACETYLOSALICYLOWY

(aspiryna, motopiryna, polopiryna)

Opracował J. Ciechanowski

Metoda a

$$o\text{-}HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH + (CH_3 \cdot CO)_2O \longrightarrow o\text{-}CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH + CH_3COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy (patrz **80**)	25 g	Kolba kulista	150 ml
Bezwodnik octowy (patrz **148**)	(19 ml) 20 g	Kolba destylacyjna	100 ml
		Chłodnica zwrotna	
Benzen bezw.	(60 ml) 53 g	Chłodnica Liebiga	
		Rurka z $CaCl_2$	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Parownica porcelanowa	200 ml
		Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Łaźnia wodna	

Do kolby kulistej poj. 150 ml wprowadza się 30 ml suchego benzenu, 25 g (0,18 mola) suchego kwasu salicylowego i 20 g (0,20 mola) bezwodnika octowego (*1*). Kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną zakończoną rurką

z $CaCl_2$ i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 4 godz. co pewien czas wstrząsając. Następnie pobiera się z kolby próbkę cieczy i bada na obecność kwasu salicylowego (reakcja z $FeCl_3$ daje zabarwienie fioletowe). W razie ujemnego wyniku tej reakcji sączy się na gorąco zawartość kolby przez sączek fałdowany; przesącz wylewa na parownicę i pozostawia do krystalizacji mieszając co pewien czas w celu zapobieżenia tworzeniu się skorupy. Na drugi dzień umieszcza się parownicę na przeciąg 0,5 godz. w mieszaninie oziębiającej (od —5 do —10°), po czym odsącza się szybko ciecz od osadu na lejku sitowym, a osad przemywa suchym benzenem, oziębionym do temp. 6°, aż do zupełnego zaniku zapachu kwasu octowego (3—5 razy, używając po 3 ml benzenu). Osad suszy się na bibule w temp. 35—40° aż do zupełnego zaniku zapachu benzenu.

Z przesączu oddestylowuje się najpierw benzen, a następnie — pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 20 mm) — kwas i bezwodnik octowy (również na łaźni wodnej). Pozostałość przekrystalizowuje się z wrzącego benzenu i suszy, jak podano wyżej (*2*).

Wydajność: ok. 25—30 g (ok. 77—92% wyd. teor.).

Uwagi

1. Kwas salicylowy powinien być zupełnie suchy o *tt.* 157°. W razie potrzeby należy go suszyć w temp. 105°. Bezwodnik octowy powinien być świeżo przedestylowany: *tw.* 139—140°. Benzen powinien być wysuszony początkowo chlorkiem wapniowym i w końcu sodem.

2. Surowy kwas acetylosalicylowy można oczyścić w następujący sposób: produkt rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wrzącego alkoholu etylowego i roztwór wlewa do 2.5-krotnej objętości ciepłej wody. Gdyby wypadł osad, należy ogrzać mieszaninę aż do jego rozpuszczenia i następnie pozostawić przezroczysty roztwór, aby mógł powoli ostygnąć. Wypadają piękne igiełki czystego kwasu acetylosalicylowego.

Podczas krystalizacji kwasu acetylosalicylowego nie należy zbyt długo gotować jego roztworu ani używać wysoko wrzących rozpuszczalników, gdyż w tych warunkach ulega on częściowemu rozkładowi.

110. KWAS ACETYLOSALICYLOWY

(aspiryna, motopiryna, polopiryna)

Opracował J. Ciechanowski

Metoda b

Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy (patrz **80**)	25 g	Kolba stożkowa	150 ml
Bezwodnik octowy (patrz **148**) (35 ml)	38 g	Zlewka	600 ml
		Lejek sitowy	
Kwas siarkowy stęż.	1 ml	Kolba ssawkowa	
Benzen		Łaźnia wodna	

Do kolby stożkowej poj. 150 ml wprowadza się 25 g (0,18 mola) kwasu salicylowego, 38 g (0,37 mola) bezwodnika octowego i 1 ml stęż. kwasu siarkowego. Po zamieszaniu zawartości kolby ogrzewa się ją na łaźni wodnej do temp. 60° i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 20 min. mieszając termometrem. Następnie pozostawia się ciecz do ostygnięcia mieszając ją co pewien czas. Po ostudzeniu ciecz wlewa się do 400 ml wody, dobrze miesza i odsącza wydzielony kwas acetylosalicylowy na lejku sitowym. Surowy produkt przekrystalizowuje się z rozc. (1 : 1) kwasu octowego (*1*).

Wydajność: ok. 32 g (ok. 98% wyd. teor.).

Uwagi

1. Kwas acetylosalicylowy można również przekrystalizować z benzenu lub benzyny o *tw.* 40—60°.

Zobacz również uwagę *2* do metody *a* (prep. **109**).

111. KWAS ACETYLOSALICYLOWY
(aspiryna, motopiryna, polopiryna)

Opracował J. Ciechanowski

Metoda c

Odczynniki		**Aparatura**	
Kwas salicylowy (patrz **80**)	25 g	Kolba stożkowa	200 ml
Pirydyna	18 ml	Zlewka	1 l
Chlorek acetylu (patrz **144**)	(19 ml)	Wkraplacz	**50 ml**
	21 g	Rurka z $CaCl_2$	
		Lejek sitowy	

W kolbie stożkowej poj. 200 ml rozpuszcza się 25 g (0,18 mola) kwasu salicylowego w 18 ml suchej (*1*) pirydyny. Natychmiast po tym (*2*) dodaje się do kolby z wkraplacza zamkniętego rurką z chlorkiem wapniowym, 21 g (ok. 0,21 mola) chlorku acetylu — porcjami po ok. 1 ml każda, dobrze wstrząsając kolbę. Reakcja jest egzotermiczna i temperatura masy reakcyjnej podnosi się. Należy uważać, aby w czasie dodawania chlorku acetylu temperatura nie przekroczyła 60°, w razie potrzeby trzeba oziębiać kolbę zimną wodą. W końcu ogrzewa się kolbę na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 5 min., oziębia ją zimną wodą i wylewa jej zawartość cienkim strumieniem do 600 ml zimnej wody, dobrze mieszając. Surowy kwas acetylosalicylowy wypada bądź w postaci stałej masy, bądź w postaci oleju, który się szybko zestala. Osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa starannie zimną wodą i suszy. Należy go przekrystalizować z rozc. (1:1) kwasu octowego albo z suchego benzenu — po uprzednim dokładnym wysuszeniu osadu między bibułą (*3*).

Wydajność: 22 g (67,5% wyd. teor.).

Produkt ma postać bezbarwnych kryształków. Rozkłada się on częściowo podczas ogrzewania, wskutek czego nie ma ostrej temperatury topnienia. Temperatura rozkładu wynosi 128—135°, *tt.* 136—137°. W wodzie jest trudno rozpuszczalny, rozpuszcza się w alkoholu, eterze i chloroformie. Ma odczyn kwaśny.

Kwas acetylosalicylowy nie powinien dawać reakcji na kwas salicylowy (fioletowe zabarwienie z rozc. roztworem $FeCl_3$).

Uwagi

1. Pirydyna jest nadzwyczaj higroskopijna i musi być zupełnie sucha. Suszy się ją przez dłuższy czas nad sproszkowanym wodorotlenkiem potasowym.

2. Jeżeli nie dodać od razu chlorku acetylu, to zawartość kolby przybierze postać półstałej masy.

3. Zarówno benzen użyty do krystalizacji, jak i kwas acetylosalicylowy muszą być zupełnie suche; w przeciwnym razie powstanie skawalona masa.

Metody otrzymywania

Kwas acetylosalicylowy można otrzymać przez działanie na kwas salicylowy bezwodnikiem octowym w benzenie [A. Kaufmann, Ber. **42**, 3481 (1909); Erdmann, Ber. **32**, 3572 (1899)], bezwodnikiem octowym w benzenie wobec kwasu siarkowego [Wohlgemuth, Chem. Zentr. **1899**, I. 1294] oraz chlorkiem acetylu w pirydynie [Gerhardt. Ann. **87**, 162 (1853); Gilm, Ann. **112**, 181 (1859); Kraut, Ann. **150**, 10 (1869)].

112. OCTAN p-KREZYLU

Opracowała Z. Skrowaczewska

$$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3 + CH_3COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Krezol (*tt.* ok. 36°)	54 g	Kolba kulista	250 ml
Bezwodnik octowy (*tw.* 135-139°)	51 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas ortofosforowy (*c. wł.* 1,7)	1 g	Deflegmator krótki	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 5-proc.	ok. 150 ml	Chłodnica Liebiga	
Chloroform	20 ml	Kolba kulista	100 ml
		Aparatura do destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Rozdzielacz	500 ml

W kolbie kulistej poj. 250 ml odważa się 54 g (0,5 mola) p-krezolu, 51 g (0,5 mola) bezwodnika octowego i 1 g kwasu fosforowego. Do kolby wrzuca się parę kawałków pumeksu i roztwór ogrzewa pod chłodnicą zwrotną utrzymując łagodne wrzenie w ciągu 3 godz. Po ukończonej reakcji kolbę łączy się z deflegmatorem i chłodnicą Liebiga i oddestylowuje kwas octowy w ilości ok. 26—28 g. Pozostały żółtawo zabarwiony roztwór

przenosi się do rozdzielacza, dodaje 20 ml chloroformu (*1*) i przemywa taką ilością 5-proc. roztworu wodorotlenku sodowego (ok. 150 ml), aby roztwór wodny po przemyciu wykazywał odczyn zasadowy (*2*). Produkt reakcji przemywa się wodą (ok. 150 ml), a następnie poddaje destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Pod ciśnieniem 6—7 mm Hg w zwykłej temperaturze destyluje chloroform, w temp. do 30° — woda, a w temp. 83—84° destyluje octan p-krezylu (*3*).

Wydajność (*4*): 66—69 g (90—94% wyd. teor.).

Octan p-krezylu tworzy bezbarwny olej o gęstości $d^{23} = 1.0499$, silnie łamiący światło ($n^{19} = 1.503$) o specyficznym, przyjemnym zapachu; jest on łatwo rozpuszczalny w alkoholu, eterze, benzenie, chloroformie, praktycznie nierozpuszczalny w wodzie.

Uwagi

1. Dodatek chloroformu zwiększa ciężar właściwy roztworu octanu krezylu i przyśpiesza w ten sposób oddzielanie warstw. Ester wraz z chloroformem tworzy w rozdzielaczu warstwę dolną.

2. Ilość wodorotlenku sodowego potrzebna do zalkalizowania roztworu wodnego zależy od ilości kwasu octowego pozostałego po reakcji. Gdy kwas octowy został oddestylowany w całości, wówczas wodorotlenek zużywa się tylko na zalkalizowanie pozostałego po reakcji fenolu.

3. Temperatura wrzenia octanu p-krezylu wynosi 208—209°$_{760}$, 108—110°$_{23}$, 73—74°$_{4}$.

4. Analogicznie można otrzymać octan fenylu z fenolu i bezwodnika octowego, użytych w stosunku stechiometrycznym. Wydajność ok. 83% wyd. teor.

Metody otrzymywania

Octan p-krezylu otrzymuje się przez działanie chlorku acetylu na p-krezolan potasu [E. Fuchs, Ber. **2**, 626 (1869)] lub przez działanie bezwodnika octowego i kilku kropli kwasu siarkowego na p-krezol [J. Thiele, R. Winter, Ann. **311**, 356 (1900); J. Meisenheimer, L. H. Chou, Ann. **539**, 86 (1939)].

113. OCTAN β-NAFTYLU

Opracowała H. Niebojewska

$$\beta\text{-}C_{10}H_7OH + NaOH \longrightarrow \beta\text{-}C_{10}H_7ONa + H_2O$$

$$\beta\text{-}C_{10}H_7ONa + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \beta\text{-}C_{10}H_7OCOCH_3 + CH_3COONa$$

Odczynniki		Aparatura	
β-Naftol (patrz **155**)	20 g	Kolba kulista	1000 ml
Wodorotlenek sodowy	10 g	Lejek sitowy	
Bezwodnik octowy (patrz **148**)	22,8 g	Chłodnica zwrotna	
Lód	250 g		
Alkohol			

W kolbie kulistej poj. 1 l rozpuszcza się 20 g (0,14 mola) β-naftolu (*1*) w 100 ml (0,25 mola) 10-proc. wodorotlenku sodowego. Do roztworu dodaje się 250 g drobno pokruszonego lodu oraz 22,8 g (0,22 mola) bezwodnika octowego i wstrząsa naczynie w ciągu 15—20 min. Po upływie tego czasu z roztworu wydziela się octan β-naftylu w postaci bezbarwnych kryształów, które należy odsączyć za pomocą pompy, przemyć wodą i osuszyć na powietrzu. W celu oczyszczenia można otrzymany produkt przekrystalizować z rozc. alkoholu etylowego lub z benzyny o *tw.* 60—80°.

Wydajność: 26 g suchego produktu (100% wyd. teor.). *Tt.* wynosi 71°. Z alkoholu krystalizuje on w postaci igieł; rozpuszcza się dobrze w eterze i chloroformie.

Uwagi

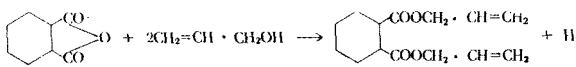
1. Zanieczyszczony β-naftol należy przekrystalizować z wody, z rozcieńczonego alkoholu etylowego lub czterochlorku węgla.

Metody otrzymywania

Octan β-naftylu można otrzymać przez ogrzewanie naftolu z kwasem octowym do temp. 240° metodą Graebego [Ann. **209**, 150 (1881)], gotowanie β-naftolu z bezwodnikiem octowym [Schaeffer, Ann. **152**, 287 (1870)] lub działaniem chlorku acetylu na β-naftol [Miller, Ber. **14**, 1602 (1881)].

114. FTALAN ALLILU

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Benzen	125 ml	Nasadka do ciągłego oddzielania wody, z kranem (patrz rys. 165)	
Bezwodnik ftalowy	37 g	Kolba kulista	250 ml
Alkohol allilowy	44 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas p-toluenosulfonowy	1,5 g	Kolba Claisena	400 ml
Miedź, wiórki	0,5 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Węglan sodowy, roztwór 10-proc.			
Siarczan sodowy			

W kolbie kulistej poj. 250 ml, połączonej z nasadką azeotropową (rys. 165) oraz chłodnicą zwrotną, umieszcza się 125 ml benzenu, 37 g (0,25 mola) bezwodnika ftalowego, 44 g (ok. 0,76 mola) alkoholu allilowego, 1,5 g kwasu p-toluenosulfonowego oraz 0.5 g wiórków miedzianych. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia tak długo, aż w zbiorniku aparatu przestanie się zbierać woda. Wówczas oziębia się zawartość kolby i zobojętnia ją w rozdzielaczu 10-proc. roztworem węglanu sodowego. Warstwę wodną

oddziela się, a roztwór benzenowy suszy bezw. siarczanem sodowym w ciągu nie mniej niż 24 godz. Następnie siarczan sodowy odsącza się, a benzen oddestylowuje pod zwykłym ciśnieniem. Pozostały ester destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję w temp. 173—177°$_9$ (*1*).

Wydajność: ok. 43—52 g (ok. 70—85% wyd. teor. w stosunku do bezwodnika ftalowego).

Ftalan allilowy jest to ciecz bezbarwna o *tw.* 175°$_9$ i 150°$_1$. Pod działaniem ciepła lub katalizatorów polimeryzuje na bezbarwną masę.

Polimeryzowanie. Do próbki 12 g ftalanu allilowego znajdującej się w probówce dodaje się 0,5 g nadtlenku benzoilu. Roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 65°. Po upływie 16—24 godz. mieszanina tworzy galaretę i nie można już jej wylać z probówki. Ogrzewa się ją dalej w temp. 70° w ciągu 120 godz.; powstaje twarda masa.

Uwagi

1. W podobny sposób można przygotować estry allilowe innych kwasów wielokarboksylowych, np. bursztynowego, adypinowego, cytrynowego.

Metody otrzymywania

Ftalan allilowy otrzymuje się z bezwodnika ftalowego i alkoholu allilowego [Kardaszew, Leżniow, Nuździna, Chim. Prom. **2**, 5—6, 1945; Chem. Abstr. **1946**, 4559].

115. SALICYLAN FENYLU
(salol)

Opracował J. Ciechanowski

$$o\text{-HO}\cdot C_6H_4\cdot COOH + HO\cdot C_6H_5 \xrightarrow{POCl_3} o\text{-HO}\cdot C_6H_4\cdot COOC_6H_5$$

Odczynniki			Aparatura	
Kwas salicylowy (patrz **80**)		17 g	Kolba kulista	100 ml
Fenol (patrz **153** i **162**)		12 g	Wkraplacz	10 ml
Tlenochlorek fosforu	(4 ml)	7 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy roztwór 3-proc.		30 ml	Chłodnica powietrzna	
Alkohol metylowy	(30 ml)	24 g	Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	
			Rurka z $CaCl_2$	
			Łaźnia olejowa	
			Łaźnia wodna	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zamkniętej korkiem z chłodnicą powietrzną, umieszczonej na łaźni olejowej, stapia się w temp. 135° 12 g (ok. 0,13 mola) świeżo przedestylowanego fenolu i 17 g (ok. 0,12 mola) kwasu salicylowego, po czym wprowadza się powoli z wkraplacza (za-

mkniętego rurką z $CaCl_2$) przez chłodnicę 7 g tlenochlorku fosforu. Zawartość kolby ogrzewa się do temp. 120° (termometr w mieszaninie reakcyjnej) tak długo, aż przestanie wydzielać się chlorowodór, co trwa ok. 1,5 godz. Wówczas wyjmuje się kolbę z łaźni i pozostawia ją w spokoju, aż temperatura spadnie do 60°. Zawartość kolby składa się z 2 warstw: dolnej — czerwonofioletowej, zawierającej zanieczyszczenia żywiczne oraz kwas fosforowy i górnej — żółtawej i przezroczystej. Górną warstwę zlewa się starannie na parownicę zawierającą 100 ml wody; krzepnie ona na masę o zabarwieniu różowym. W celu oczyszczenia stop rozciera się z 15 ml 3-proc. NaOH, dodaje jeszcze 15 ml tego roztworu, dobrze miesza i sączy. Osad przemywa się wodą, ponownie rozciera z 30 ml wody, odsącza i suszy na bibule, na powietrzu.

Dokładnie wysuszony salol stapia się z alkoholem metylowym w kolbce pod chłodnicą zwrotną, na łaźni wodnej. Ilość użytego alkoholu równa się połowie ciężaru salolu. Następnie chłodzi się kolbę silnie wstrząsając, aż do zakrzepnięcia jej zawartości. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa małą ilością alkoholu i suszy na bibule, na powietrzu.

Wydajność: 18—19 g (68—73% wyd. teor.).

Produkt ma postać bezbarwnych tabliczek o słabym zapachu, *tt.* 42—43° i *tw.* 173°/12. Salol w wodzie jest bardzo mało rozpuszczalny, dobrze rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzenie i chloroformie. Roztwór chlorku żelazowego barwi roztwór alkoholowy salolu na fioletowo.

Metody otrzymywania

Salicylan fenylu otrzymuje się przez działanie tlenochlorku fosforu na mieszaninę kwasu salicylowego i fenolu [Seifert, J. prakt. Chem. **31**, 472 (1885); Nencki, v. Heyden, pat. niem. 38973; Frdl. **1**, 237; pat. niem. 43713, Frdl. **2**, 134].

116. BENZOESAN FENYLU

Opracowała Z. Bańkowska

$$C_6H_5ONa + C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + NaCl$$

Odczynniki		*Aparatura*	
Fenol (patrz **153** i **162**)	23,5 g	Kolba stożkowa	750 ml
Chlorek benzoilu	52 g	Kolba kulista	200 ml
Wodorotlenek sodowy	40 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	95 ml	Kolba ssawkowa	750 ml
		Kolba ssawkowa	200 ml
		Lejek sitowy	
		Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Kolby stożkowe	150 ml

W kolbie stożkowej poj. 750 ml sporządza się roztwór 40 g (1 mol) wodorotlenku sodowego w 360 ml wody i rozpuszcza w nim 23,5 g (0,25 mola) fenolu. Następnie dodaje się 52 g (0,37 mola) chlorku benzoilu i zawartość kolby silnie wstrząsa tak długo (20 min.), aż zniknie zapach chlorku benzoilu. Podczas wstrząsania wytrąca się benzoesan fenylu. Osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa starannie wodą i suszy.

Ester przekrystalizowuje się z alkoholu etylowego lub metylowego. W tym celu surowy produkt rozpuszcza się w 95 ml alkoholu etylowego (*1*) i gorący roztwór sączy przez ogrzewany lejek. Po oziębieniu roztworu krystalizuje benzoesan fenylu, który odsącza się na lejku sitowym i suszy.

Wydajność: 37,5—40 g (75—80% wyd. teor. w stosunku do fenolu). Bezbarwne kryształy o *tt.* 70°.

Uwagi

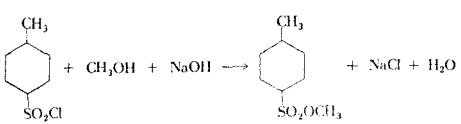
1. Używa się pewnego nadmiaru rozpuszczalnika, ażeby zapobiec wytrącaniu się estru w w postaci oleju, tak aby temperatura nasycenia roztworu była znacznie niższa niż jego temperatura topnienia.

Metody otrzymywania

Benzoesan fenylu otrzymuje się z fenolu i kwasu benzoesowego wobec trójchlorku fosforu [Rasiński, J. prakt. Chem. [2] **26**, 62 (1882)], z fenolu i chlorku benzoilu wobec węglanu potasowego [L. Claisen, Ber. **27**, 3183 (1894)] lub wobec pyłu cynkowego [C. Schiaparelli, Gazz. chim. ital. **11**, 69 (1881)].

117. p-TOLUENOSULFONIAN METYLU

Opracowali J. Beer i St. Lewak.



Odczynniki

Chlorek kwasu p-toluenosulfonowego (patrz **58**) 50 g
Alkohol metylowy (63 ml) 50 g
Wodorotlenek sodowy roztwór 25-proc. 42 g
Węglan sodowy roztwór 4-proc.
Siarczan magnezowy bezw.

Aparatura

Zlewka wysoka 250 ml
Mieszadło mechaniczne
Wkraplacz 50 ml
Rozdzielacz 250 ml
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Reakcję prowadzi się w wysokiej zlewce poj. 250 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr (zbiornik rtęci jest zanurzony w cieczy).

W zlewce umieszcza się 50 g (63 ml) alkoholu metylowego i 50 g czystego chlorku kwasu p-toluenosulfonowego (*1*), a we wkraplaczu 42 g 25-proc. roztworu wodnego wodorotlenku sodowego. Po uruchomieniu mieszadła rozpoczyna się wkraplanie wodorotlenku sodowego, regulując szybkość wkraplania tak, aby temperatura cieczy w czasie reakcji wynosiła 23—27°. Wkraplanie trwa 45—60 min. (*2*). Po wprowadzeniu całej ilości wodorotlenku sprawdza się odczyn cieczy reakcyjnej i w razie potrzeby dodaje wodorotlenku sodowego do odczynu słabo zasadowego.

Po 3—4 godz. (*3*) dolną warstwę złożoną głównie z p-toluenosulfonianu metylu oddziela się w rozdzielaczu. Płucze się ją wodą, następnie 4-proc. roztworem wodnym węglanu sodowego i na koniec znów wodą. Po osuszeniu bezw. siarczanem magnezowym albo bezw. siarczanem sodowym (*4*) produkt przesącza się do kolby Claisena poj. 100 ml i dla ostatecznego oczyszczenia destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność: 40 g — (74% wyd. teor. w stosunku do chlorku kwasu p-toluenosulfonowego).

Ester metylowy kwasu p-toluenosulfonowego jest ciałem stałym o *tt.* 29°. *Tw.* 161^{0}_{10}.

Uwagi

1. Patrz uwaga *8* prep. **345.**

2. Wkraplać można znacznie szybciej, jeżeli umieści się zlewkę w naczyniu z zimną wodą.

3. Pozostawianie mieszaniny reakcyjnej na dłuższy okres czasu, np. na noc, wpływa na poprawienie wydajności.

4. Podczas suszenia naczynie od czasu do czasu należy wstrząsnąć, gdyż woda jako lżejsza może pływać po powierzchni estru.

Metody otrzymywania

Chlorek kwasu p-toluenosulfonowego powstaje z toluenu i kwasu chlorosulfonowego [H. Beckurts, R. Otto, Ber. **11,** 2062 (1878); P. Claesson, K. Wallin, Ber. **12,** 1849 (1879); Friedlender - Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, **4,** 1261] albo z chlorku sulfurylu w obecności $AlCl_3$ [Töhl, Eberhard, Ber. **26,** 2942 (1893)], z soli potasowej kwasu p-toluenosulfonowego i pięciochlorku fosforu [A. Wołkowa, Ż. fiz. chim. obszcz. **2,** 165 (1870)] lub z soli sodowej przez działanie 50-proc. kwasu chlorosulfonowego [W. Rodionow, Bull. soc. chim. [4] **39,** 316 (1926)]. p-Toluenosulfonian metylu można otrzymać metodą podobną do opisanej powyżej stosując zamiast roztworu wodorotlenku — pirydynę [K. H. Slotta, L. Lorenz, Ber. **58,** 1322 (1925)].

118. FOSFORYN DWUETYLOWY

Opracował J. Michalski

$$3\,C_2H_5OH + PCl_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_2POH + C_2H_5Cl + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol etylowy bezw.	138 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1,5 l
Trójchlorek fosforu	137 g	Mieszadło mechaniczne	
Benzen	250 g	z uszczelnieniem rtęciowym	
		Wkraplacz	
		Rurka z $CaCl_2$	
		Zestaw do pochłaniania chlorowodoru	
		Kolba kulista	1,5 l
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Nasadka z deflegmatorem Vigreux	

Mieszaninę 138 g (3 mole) bezw. etanolu i 100 ml bezw. benzenu umieszcza się w kolbie z trzema szyjami poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz i termometr. Aparatura połączona jest poprzez rurkę z chlorkiem wapniowym z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru. Po rozpoczęciu mieszania i oziębieniu mieszaniny do temp. 10^0 rozpoczyna się wkraplanie mieszaniny 137 g (1 mol) świeżo przedestylowanego trójchlorku fosforu i 100 ml bezw. benzenu. Temperaturę utrzymuje się w granicach 5—10^0. Czas wkraplania wynosi zazwyczaj ok. 1 godz. Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby przenosi się możliwie szybko do kolby zaopatrzonej w nasadkę z deflegmatorem Vigreux, chłodnicę Liebiga i przedłużacz z dwoma odbieralnikami. W celu usunięcia chlorowodoru przepuszcza się przez kapilarę strumień suchego powietrza pod zmniejszonym ciśnieniem pompy wodnej utrzymując kolbę w kąpieli wodnej o temp. 15—20^0. Usuwanie chlorowodoru trwa ok. 3 godz., jednocześnie odparowuje większa część rozpuszczalnika. Resztki rozpuszczalnika usuwa się podnosząc stopniowo temperaturę łaźni wodnej do wrzenia roztworu. Pozostały w kolbie prawie bezbarwny surowy produkt destyluje się zbierając frakcję $74—75^0_{14}$.

Wydajność: 124 g (90% wyd. teor. w stosunku do trójchlorku fosforu). Produkt ma postać bezbarwnej cieczy o przyjemnym zapachu (*1*).

Uwagi

1. Stosując analogiczny sposób postępowania można otrzymać następujące fosforyny dwualkilowe:

	tw.	wyd. %
dwumetylowy	$56—58_{10}$	60—80
dwubutylowy	$124—125_{12}$	80—90

	tw.	wyd. %
dwuizobutylowy	$106—107_{12}$	80—90
dwupropylowy	$91—92_{11}$	80—90
dwuizopropylowy	$83—84_{17}$	80—90

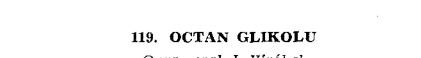
Reakcję należy prowadzić bez przerw. Mając uprzednio przygotowaną aparaturę i odczynniki można otrzymać preparat bez trudności w przeciągu 6—8 godz.

Metody otrzymywania

Fosforyny dwualkilowe można otrzymać z odpowiednich alkoholi i trójchlorku fosforu w obecności [Miłobędzki i Sachnowski, Chemik Polski, **15,** 48 (1917)] lub nieobecności zasad trzeciorzędowych [Arbuzow i Winogradowa, Izw. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. nauk, **1947**, 617; McCombie, Saunders, Stacey, J. Chem. Soc. **1945,** 380; Nylen, Ber. **59,** 1119 (1926)].

119. OCTAN GLIKOLU

Opracował J. Wróbel



Odczynniki		Aparatura	
Bromek etylenu (patrz **217**)	187,8 g	2 kolby kuliste z krótką szyją	750 ml
Octan potasowy bezw.	196 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas octowy lod.	30 g	Zestaw do destylacji z kolbą	
Pirydyna bezw.	3 g	250 ml i krótką kolumną lub deflegmatorem	

93,9 g (0,5 mola) bromku etylenu, 30 g lod. kwasu octowego, 1,5 g suchej pirydyny i 98 g (1 mol) świeżo wyprażonego octanu potasowego (*1*) umieszcza się w kolbie kulistej poj. 750 ml i ogrzewa do wrzenia na siatce pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godz. (*2*). Następnie kolbę łączy się za pomocą zgiętej rurki z chłodnicą Liebiga i ogrzewając bezpośrednio płomieniem palnika oddestylowuje całkowicie lotną zawartość kolby, zbierając ją w przygotowanej kolbie poj. 750 ml. Destylat zadaje się 93,9 g (0,5 mola) bromku etylenu, 1,5 g pirydyny w 2 ml lod. kwasu octowego i 98 g (1 mol) świeżo wyprażonego octanu potasowego i ogrzewa jak poprzednio w ciągu 3 godz., po czym znów oddestylowuje całkowicie lotną zawartość kolby.

Surowy produkt poddaje się destylacji frakcyjnej, najlepiej stosując krótką kolumnę lub deflegmator. Zbiera się następujące frakcje: I. do 140^0, II. 140—170^0 (31—39 g), III. 170—190^0 (70—78 g). Frakcję II poddaje się powtórnej destylacji. Otrzymuje się 10—16 g produktu wrzącego

w granicach 170—190°; produkt ten łączy się z frakcją III i destyluje się powtórnie. Czysty dwuoctan glikolu destyluje się w temp. 180—190°.

Wydajność: 80—90 g (55—61% wyd. teor.).

Octan glikolu jest cieczą bezbarwną o *tw.* 190.5°, $d_4^{14} = 1{,}109$. Ma on nieograniczoną rozpuszczalność w alkoholu i eterze. 100 g wody rozpuszcza 14,3 g estru w temp. 22°.

Uwagi

1. Bezwodny octan potasowy lub octan sodowy przyrządza się przez stopienie w parownicy uwodnionej soli; parownicę umieszcza się na siatce i podgrzewa palnikiem do stopienia soli. Ogrzewanie prowadzi się dalej aż nastąpi zestalenie się masy i powtórne jej stopienie, co jest konieczne do uzyskania bezwodnej soli. Bezw. octan potasowy jest silnie higroskopijny.

2. Octan glikolu można również otrzymać w analogiczny sposób z bromku etylenu i octanu sodowego używając po 82 g świeżo wyprażonego octanu sodowego na każde 93,9 g bromku etylenu; wydajność jest nieco mniejsza i waha się w granicach 70—80 g (48—55% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Octan glikolu można otrzymać z bromku lub chlorku etylenu i octanów alkalicznych [E. Demole. Ann. **173**, 117 (1874); **177**, 49 (1875); F. Swarts, Rec. trav. chim. **33**, 253 (1914); E. Seelig, pat. niem. 41065; K. H. Meyer, pat. niem. 332667].

120. OCTAN BENZYLU

Opracował St. Prebendowski

$$C_6H_5CH_2Cl + CH_3COONa \longrightarrow C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek benzylu (patrz 5 i 6)	6,3 g	Kolba kulista	50 ml
Octan sodowy bezw.	6,0 g	Chłodnica zwrotna 3-kulkowa	
Kwas octowy lod.	10 ml	Rurka z $CaCl_2$	
Węglan sodowy	ok. 10 g	Rozdzielacz	100 ml
Eter	30 ml	Łaźnia wodna	
Siarczan sodowy bezw.	3 g	Łaźnia olejowa	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Kolby stożkowe	

W kolbie kulistej poj. 50 ml miesza się 6,0 g (ok. 0,07 mola) bezw. octanu sodowego (*1*) z 10 ml lod. kwasu octowego. Po zamknięciu kolby chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w rurkę z $CaCl_2$ ogrzewa się ostrożnie świecącym płomieniem w celu rozpuszczenia octanu. Do ciepłego jeszcze roz-

tworu wlewa się 6,3 g (0,05 mola) chlorku benzylu (2) i ogrzewa na łaźni olejowej (temp. łaźni ok. 170°) do wrzenia (3) w ciągu 5 godz.

Po ostygnięciu zestaloną zawartość kolby rozrabia się z ok. 20 ml wody, po czym wylewa się powoli do obliczonej ilości 20-proc. roztworu węglanu sodowego. Sprawdza się odczyn roztworu papierkiem lakmusowym i w razie potrzeby dodaje roztworu węglanu do odczynu słabo zasadowego unikając nadmiaru. Roztwór przelewa się do rozdzielacza płucząc naczynie 10 ml eteru. Oddziela się górną warstwę, dolną zaś ekstrahuje jeszcze dwukrotnie eterem (po 10 ml). Połączone wyciągi eterowe suszy się przez kilka godzin 3 g. bezw. siarczanu sodowego.

Roztwór eterowy zlewa się znad siarczanu przez sączek i oddestylowuje eter przemywając destylatem pozostały siarczan i sączek. Olej pozostały po oddestylowaniu eteru z łaźni wodnej destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Po małej ilości przedgonu przechodzi prawie do końca octan benzylu w temp. 87,5—90°$_9$.

Wydajność 6,0 g (ok. 80% wyd. teor. w stosunku do chlorku benzylu). Octan benzylu jest bezbarwnym olejem o zapachu gruszek.

Uwagi

1. Handlowy bezw. octan sodowy (*tt.* 320°) bezpośrednio przed użyciem należy stopić na parownicy porcelanowej, po zakrzepnięciu — jeszcze ciepły skruszyć łopatką i szybko sproszkować w moździerzu porcelanowym. Trójwodny octan odwadnia się przez ostrożne ogrzewanie powyżej temperatury topnienia (58°), a po skrzepnięciu na skutek odparowania wody krystalizacyjnej przetapia się, jak podano wyżej.

2. Z uwagi na silnie łzawiące własności chlorku benzylu trzeba unikać zanieczyszczenia nim sprzętów, odzieży i skóry. Naczynia należy myć pod wyciągiem. W razie łzawienia nie należy trzeć oczu.

3. Wskutek wydzielania się osadu chlorku sodowego mieszanina przegrzewa się, co powoduje silne jej podrzucanie. Dlatego nie należy ogrzewać kolby na siatce ani na lejku Babo.

Metody otrzymywania

Podany przepis jest modyfikacją metody Seeliga [J. prakt. Chem. [2] **39**, 164 (1889); pat. niem. 41507]; sól potasową zastąpiono nadmiarem octanu sodowego i skrócono czas ogrzewania z 20—30 do 5 godz.

Octan benzylu otrzymuje się przez ogrzewanie chlorku benzylu z octanem potasowym w roztworze kwasu octowego (Seelig, l. c.) lub w roztworze alkoholowym [Cannizzaro, Ann. **96**, 246 (1855)]; w roztworze alkoholowym powstają ubocznie zmienne ilości alkoholu benzylowego i octanu etylu (wymiana rodników estrowych) oraz eteru etylowobenzylowego.

Reakcję wykonywano również bez rozpuszczalnika przez ogrzewanie chlorku benzylu z nadmiarem octanu sodowego w obecności soli miedziowej lub rtęciowej [Gomberg, Buchler, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2064 (1920)]. Stosowano również octan ołowiawy [Bodroux, Bull. soc. chem. [3] **21**, 289 (1899)].

Istnieje wiele sposobów otrzymywania octanu benzylu z innych materiałów wyjściowych (bezpośrednia estryfikacja alkoholu benzylowego, utlenianie toluenu w obecności kwasu octowego i dysmutacja mieszaniny aldehydu benzoesowego z aldehydem octowym w obecności alkoholanu glinu).

121. ORTOMROWCZAN ETYLU

Opracował K. Belniak

$$2\,CHCl_3 + 6\,C_2H_5OH + 6\,Na \longrightarrow 2\,CH(OC_2H_5)_3 + 6\,NaCl + 3\,H_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Chloroform (patrz 3)	100 g	Kolba kulista	2 l
Eter bezw.	350 ml	Kolba destylacyjna	1 l
Alkohol bezw.	165 ml	Kolba destylacyjna	250 ml
Sód	58 g	Rozdzielacz	1 l
Eter		Chłodnica zwrotna	
		Chłodnica Liebiga	
		Chłodnica powietrzna	
		Deflegmator	
		Kolba ssawkowa	1 l

Do suchej kolby poj. 2 l, połączonej z chłodnicą zwrotną (długości 60—80 cm), zaopatrzoną w rurkę z chlorkiem wapniowym, wprowadza się mieszaninę 100 g (0,84 mola) suchego chloroformu (*1*), 165 ml (2,8 mola) bezw. alkoholu (*2*) i 350 ml (4,7 mola) bezw. eteru. Po umieszczeniu kolby w wodzie z lodem wrzuca się przez chłodnicę zwrotną 58 g (2,5 g-atomu) sodu (*3*) początkowo w większych odstępach czasu, następnie szybciej (dodawanie sodu trwa ok. 1,5 godz.). Otrzymana mieszanina reakcyjna mętnieje wskutek wydzielania się chlorku sodowego i zabarwia się na kolor brązowy. W celu zakończenia reakcji kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną w ciągu ok. 30 min. Następnie mieszając wlewa się do kolby 500 ml wody; chlorek sodowy rozpuszcza się i wytwarzają się dwie warstwy wodna i eterowa barwy ciemnoczerwonej. Warstwę eterową oddziela się następnie od wodnej a warstwę wodną ekstrahuje się 3 razy biorąc po 50 ml eteru. Połączone wyciągi eterowe przemywa się kilka razy wodą w celu usunięcia resztek alkoholu i suszy chlorkiem wapniowym w ciągu nocy. Następnego dnia po oddestylowaniu eteru destyluje się pozostałość w granicach temp. 140—150°. Otrzymaną frakcję destyluje się z deflegmatorem zbierając produkt w granicach temperatur

144—146°. Ortomrówczan etylu jest cieczą przezroczystą o zapachu marchwi. *Tw.* 145°.

Wydajność: 25—30 g (20—24% wyd. teor. w stosunku do chloroformu).

Uwagi

1. Chloroform suszy się nad chlorkiem wapniowym w ciągu 24 godz., a potem dekantuje i destyluje.

2. Bezwodny alkohol otrzymuje się przez destylację techn. bezw. alkoholu znad sodu.

3. Potrzebną ilość sodu podzieloną na małe kawałki przechowuje się w bezw. eterze i za pomocą ostro zakończonej bagietki szklanej lub metalowej łopatki wprowadza się przez chłodnicę do kolby.

Metody otrzymywania

Ortomrówczan etylu otrzymuje się z mieszaniny alkoholu, chloroformu i sodu [Deutsch, Ber. **12**, 116 (1879)] lub z alkoholanu sodu i chloroformu [A. Williamson, Ann. **92**, 346 (1854)].

122. FENYLOOCTAN ETYLU

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + C_2H_5OH + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + NH_4HSO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol etylowy (154 ml)	125 g	Kolba kulista	500 ml
Kwas siarkowy stęż. (68 ml)	125 g	Chłodnica zwrotna dług. ok. 60 cm	
Cyjanek benzylu (patrz **151**)	75 g	Zlewka	1 l
Węglan sodowy, roztwór 10-proc.		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w sprawną chłodnicę zwrotną, miesza się 125 g (154 ml) alkoholu, 125 g stęż. kwasu siarkowego i 75 g (0,64 mola) cyjanku benzylu (*1*). Mieszaninę, która po upływie krótkiego czasu rozdziela się na dwie warstwy, ogrzewa się w ciągu około 6 godz. małym płomieniem do wrzenia. Następnie po oziębieniu wlewa się ją do ok. 350 ml wody i oddziela górną warstwę zawierającą ester. W celu usunięcia niewielkiej ilości powstałego kwasu fenylooctowego ester przemywa się małą ilością 10-proc. roztworu węglanu sodowego (*2*), następnie wodą i destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Z początku przechodzi trochę wody, a następnie destyluje czysty ester (*3*).

Wydajność: 84—92 g (80—88% wyd. teor.).

Fenylooctan etylu jest cieczą o zapachu miodu, *tw.* 226°, 120—121°$_{20}$ nierozpuszczalną w wodzie, rozpuszczalną w alkoholu i eterze.

Uwagi

1. Cyjanek benzylu powinien być czysty i wrzeć w granicach 5° (*tw.* 234°, 107°$_{12}$).

2. Gdyby po przemyciu roztworem węglanu sodowego nie można było szybko i dobrze rozdzielić warstw, do roztworu dodaje się odpowiednią ilość chlorku sodowego.

3. Otrzymany produkt praktycznie nie zawiera cyjanku benzylu i amidu kwasu fenylooctowego.

Metody otrzymywania

Fenylooctan etylu można otrzymać przez hydrolizę cyjanku benzylu i jednoczesną estryfikację w obecności kwasu siarkowego [Wislicenius, Ber. **20,** 592 (1887); Ann. **296,** 361 (1897)] oraz przez estryfikację kwasu fenylooctowego alkoholem w obecności chlorowodoru lub kwasu siarkowego [Radziszewski, Ber. **2,** 208 (1869); Volhard, Ann. **296,** 2 (1897); Senderens, Aboulenc, Compt. rend. **152,** 1855 (1911)].

123. FENYLOORTOOCTAN ETYLU

Opracował J. Zwierzchowski

$$C_6H_5CH_2CN + C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_6H_5CH_2C(OC_2H_5) : NH \cdot HCl$$

$$C_6H_5CH_2C(OC_2H_5) : NH \cdot HCl + 2C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5CH_2C(OC_2H_5)_3 + NH_4Cl$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek benzylu (patrz **151**)	117 g	Zestaw do wywiązywania suchego chlorowodoru	
Alkohol etylowy bezw.	550 ml		
Eter etylowy	100 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Wodorotlenek sodowy			
Sól		Pompa olejowa	
Kwas siarkowy stęż.		Kolba stożkowa	500 ml
		Eksykator próżniowy	

A. Chlorowodorek iminoeteru

Do kolby stożkowej poj. 500 ml, połączonej poprzez płuczki zawierające stęż. kwas siarkowy z aparatem do wywiązywania suchego chlorowodoru, wlewa się 117 g (1 mol) cyjanku benzylu i 46 g (1 mol) bezw. alkoholu etylowego i bezw. eteru w takiej samej objętości. Kolbę chłodzi się mieszaniną oziębiającą i nasyca roztwór suchym chlorowodorem w ilości ok. 1,25 mola. Po zakończeniu nasycania kolbę wstawia się do lodówki na okres jednego tygodnia. Wydzielony chlorowodorek iminoeteru w postaci pięknych bezbarwnych kryształów odsącza się przez lejek sitowy, przemywa bezw. eterem i suszy w eksykatorze próżniowym nad wodorotlenkiem sodowym w ciągu 24 godzin.

Wydajność: 169 g (85% wyd. teor.).

B. Fenyloortooctan etylu

Mieszaninę 50 g chlorowodorku iminoeteru z 500 ml bezw. alkoholu etylowego przechowuje się w butelce zamkniętej doszlifowanym korkiem w temperaturze pokojowej w ciągu ok. tygodnia i odsącza się wydzielony chlorek amonowy. Przesącz destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (40 mm Hg).

Pierwszą frakcję stanowi niezmieniony alkohol z odrobiną ortoestru. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem zwykłym. Ortoester przechodzi w temp. 225—227°. Z destylatu pozostawionego w spokoju w ciągu jednego tygodnia wydziela się reszta chlorku amonowego. Po jego oddzieleniu oczyszcza się ortoester za pomocą trzykrotnej destylacji w próżni (pompa olejowa).

Wydajność: 27 g (45% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Fenyloortooctan etylu otrzymuje się z chlorowodorku iminoeteru przez działanie bezw. alkoholem etylowym [P. T. Sah, S. Y. Mao, C. H. Kao, J. Chem. Soc. **1937**, 305].

XVII. ACYLOWANIE AMIN

Opracowała J. Smolińska

Acylowanie, a w szczególności acetylowanie, stosuje się w celu osłonięcia grup aminowych przed wprowadzaniem innych podstawników do danego związku. Pochodne te ogrzewane do wrzenia z rozcieńczonymi wodorotlenkami potasowców lub z kwasami ulegają hydrolizie:

$$RNHCOCH_3 + HOH \longrightarrow RNH_2 + CH_3COOH$$

Pochodne acylowe amin otrzymuje się przez zastąpienie wodoru grupy aminowej rodnikiem kwasowym. W zależności od rodzaju aminy oraz rodnika stosuje się różne środki acylujące. Najczęściej używa się kwasów organicznych, bezwodników oraz chlorków kwasowych, rzadziej ketenów i estrów.

1. Acylowanie kwasem organicznym przebiega następująco:

$$RNH_2 + R'COOH \longrightarrow \left[RNH_3\right]^+\left[R'COO\right]^-$$

$$\left[RNH_3\right]^+\left[R'COO\right]^- \xrightarrow{\text{ogrzewanie}} RNHCOR' + H_2O$$

Równocząsteczkowe ilości kwasu i aminy ogrzewa się od 8 do 16 godz. W tym czasie następuje wydzielenie cząsteczki wody z powstałej pierwotnie soli aminy [A. Gawalowski, Chem. Zentr. 1905, II, 38; E. Fischer, Darstellung organischer Präparate (Braunschweig, 1922) 7].

Acetylując aminę kwasem octowym można jednocześnie oddestylowywać wodę powstającą w reakcji, co wymaga użycia deflegmatora. Reakcja ta przebiega znacznie szybciej z kwasami o małej cząsteczce. W przypadkach związków o dużej cząsteczce stosuje się ogrzewanie pod zwiększonym ciśnieniem.

2. Acylowanie bezwodnikiem kwasowym przebiega bardzo szybko z wydajnością ilościową. Można je przeprowadzić przez kilkuminutowe ogrzewanie aminy z bezwodnikiem octowym. Produkt reakcji wlewa się do wody i odsącza krystaliczną pochodną acetylową. Tę samą reakcję można również przeprowadzić w benzenie. Aminę rozpuszcza się w suchym benzenie i stopniowo wprowadza bezwodnik. Reakcja przebiega egzotermicznie i rozpuszczalnik zaczyna wrzeć. Po ostygnięciu wydzielają się białe igły pochodnych acylowych wtedy, gdy są one trudno rozpuszczalne w benzenie. Metodę tę stosuje się do acylowania kwasami o dużej cząsteczce amin aromatycznych, takich jak anilina, o- i p-toluidyny, m- i p-nitroanilina

α i β-naftyloamina, kwas antranilowy i inne [R. Hüssy, A. Luterbach, Ber. **42**, 3481 (1909)] oraz amin alifatycznych, np. dwuetyloaminy [A. Pictet, Ber. **23**, 3011 (1890)]. Działając benzenowym roztworem bezwodnika benzoesowego na aminy otrzymuje się ich pochodne benzoilowe [A. Kaufmann, Ber. **42**, 3480 (1909)].

3. Reakcja acylowania chlorkami kwasowymi jest silnie egzotermiczna i przebiega burzliwie z powodu wydzielania się gazowego chlorowodoru. Wydajność jest również ilościowa. W metodzie tej można stosować aminy wolne lub ich chlorowodorki; ma to duże znaczenie, ponieważ aminy otrzymuje się najczęściej w postaci soli.

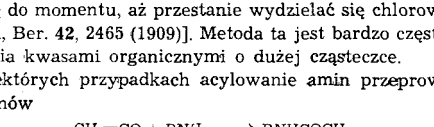
Do oziębionej lodem zawiesiny chlorowodorku aminy w benzenie wprowadza się mały nadmiar chlorku benzoilu lub innego chlorku kwasowego i ogrzewa się do momentu, aż przestanie wydzielać się chlorowodór [Hartwig, Franzen, Ber. **42**, 2465 (1909)]. Metoda ta jest bardzo często stosowana do acylowania kwasami organicznymi o dużej cząsteczce.

4. W niektórych przypadkach acylowanie amin przeprowadza się za pomocą ketenów

$$CH_2{=}CO + RNH_2 \longrightarrow RNHCOCH_3$$

Reakcję prowadzi się w niskiej temperaturze. Aminę rozpuszcza się w eterze i do oziębionego lodem roztworu wprowadza się keten w postaci gazu lub jako rozcieńczony roztwór eterowy. Metodą tą z dwufenyloaminy otrzymuje się acetyloaminę z wydajnością 33% [D. Hurd, J. Am. Chem. Soc. **48**, 291 (1926)]. Również w ten sposób otrzymywano anilidy kwasów propionowego i masłowego stosując metylo- i etyloketeny [H. Staudinger, H. W. Klever, Ber. **41**, 906 (1908)].

5. Pierwszorzędowe aminy można acylować stosując estry kwasów organicznych jako środki acylujące. Reakcja nie zachodzi bezpośrednio z aminami, lecz z ich połączeniami ze związkami magnezoorganicznymi RNHMgJ



Do eterowego roztworu lub zawiesiny 1 mola RNHMgJ wprowadza się pół mola estru. Reakcja zachodzi dość energicznie; produkt reakcji roz-

kłada się zakwaszoną wodą i otrzymuje acylowane aminy [M. F. Bodroux, Bull. soc. chim. France [3] **33**, 831 (1905); [4] 1, 913 (1907)].

6. Acylowanie amin można przeprowadzić działając amidami kwasów na fenolany [A. Bischoff, Ber. **34**, 2132 (1901)] lub na aminy [W. Kelbe, Ber. **16**, 1200 (1883)].

124. ACETANILID

Opracował M. Dziankowski

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Anilina (patrz **184** i **185**)	31,4 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas octowy lod.	30 g	Deflegmator Vigreux dług.	25 cm
Cynk		Chłodnica Liebiga krótka	
Pył		2 kolby stożkowe	1 l

W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w deflegmator Vigreux z termometrem, połączony z krótką chłodnicą, umieszcza się 31,4 g (0,33 mola) aniliny przedestylowanej znad pyłu cynkowego, 30 g (ok. 30 ml 0,5 mola) lod. kwasu octowego i dodaje 0,1 g pyłu cynkowego.

Kolbę ogrzewa się na siatce z azbestem i oddestylowuje mieszaninę kwasu octowego z wodą w ilości ok. 5 ml na godz. Termometr powinien wykazywać temp. 103—105°. Po 2 godz. ogrzewania należy zwiększyć płomień w celu oddestylowania reszty kwasu octowego. Pod koniec destylacji termometr wskazuje temp. ok. 115°. Ogółem otrzymuje się ok. 14 ml destylatu. W kolbie pozostaje jasnożółta ciecz, która w miarę stygnięcia stopniowo ciemnieje. Gorącą ciecz (po oziębieniu krystalizuje) wlewa się do kolby stożkowej poj. 1 l, zawierającej 100 g drobno potłuczonego lodu, dodaje 100 ml zimnej wody, ostrożnie zlewa roztwór znad wytrąconego osadu i przemywa 50 ml zimnej wody.

Surowy acetanilid ma postać szarawych grudek. W celu oczyszczenia rozpuszcza się go w 900 ml wrzącej wody, dodaje szczyptę węgla aktywnego i ogrzewa do wrzenia przez kilka minut. Wrzący roztwór sączy się przez fałdowany sączek umieszczony w płaszczu ogrzewającym. Otrzymuje się zupełnie bezbarwny przesącz. Po oziębieniu kryształy odsącza się, przemywa cztery razy po 25 ml zimnej wody i otrzymany acetanilid suszy na powietrzu. Wydajność: 36 g acetanilidu (80% wyd. teor.). *Tt.* 114°.

Metody otrzymywania

Acetanilid można otrzymać przez działanie na anilinę chlorku acetylu lub bezwodnika kwasu octowego [Gerhardt, Ann. **87**, 164 (1853)], przez ogrzewanie aniliny z lod. kwasem octowym [Williams, Ann. **131**, 289

(1864)], przez ogrzewanie aniliny z octanem etylu w zamkniętych rurach [Niementowski, Ber. **30**, 3071 (1897)] lub przez ogrzewanie chlorowodorku aniliny z octanem sodowym [Dunlap, J. Am. Chem. Soc. **24**, 760 (1902)] oraz przez działanie ketenu na anilinę [Staudinger, Kubinski, Ber. **42**, 4214 (1909)].

125. ACETYLO-o-ANIZYDYNA

Opracowali E. Borowski i Z. Ledóchowski

$$o\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + CH_3COOH \longrightarrow o\text{-}CH_3CONH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
o-Anizydyna (patrz **186**)	300 g	Kolba kulista	1,5 l
Kwas octowy lod.	300 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	110 g	Lejek sitowy	
Węgiel aktywny		Kolba ssawkowa	

Roztwór 300 g (2,5 mola) o-anizydyny i 300 g (5 moli) lod. kwasu octowego ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godz. Po ostygnięciu wlewa się zawartość naczynia do kilku litrów zimnej wody, przy czym miesza się silnie, aby nie dopuścić do zbijania się w grudki zestalającej się substancji. Nadmiar kwasu octowego zobojętnia się roztworem wodnym wodorotlenku sodowego. Produkt sączy się na lejku sitowym i przekrystalizowuje z wody dodając węgla aktywnego.

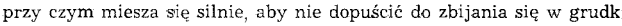
Wydajność: 288 g (70% wyd. teor. w stosunku do o-anizydyny). Acetylo-o-anizydyna jest łatwo rozpuszczalna w lod. kwasie octowym, alkoholu, gorącej wodzie. Ma postać bezbarwnych igieł o *tt.* 87°.

Metody otrzymywania

Acetylo-o-anizydynę otrzymuje się z anizydyny i kwasu octowego lod. [Herold, Ber. **15**, 1668 (1882)], przez acetylowanie o-anizydyny bezwodnikiem octowym [Mühlhauser, Ann. **207**, 242 (1881)], a także bezwodnikiem octowym w roztworze benzenu [Kaufmann, Ber. **42**, 3482 (1909)]. Metoda Herolda jest stosunkowo najtańsza.

126. BENZANILID

Opracowała A. Chodkowska



$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_5NHCOC_6H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas benzoesowy	67 g	Kolba kulista	300 ml
Anilina (patrz **184** i **185**)	72 g	Chłodnica Liebiga	
Kwas solny 1 n	1 l	Kolba ssawkowa	500 ml
Wodorotlenek sodowy 1 n	1 l	Zlewka	1 l
Alkohol etylowy		Parownica porcelanowa ⌀ 20 cm	

Węgiel aktywny

Kolby z dnem płaskim
Moździerz
Lejek sitowy
Łaźnia olejowa

W kolbie kulistej poj. 300 ml, połączonej z chłodnicą Liebiga i umieszczonej w łaźni olejowej ogrzewa się 50 g (0,54 mola) aniliny i 67 g (0,55 mola) kwasu benzoesowego do temp. 180—190°. Temperaturę tę utrzymuje się dopóty, dopóki do odbieralnika przechodzi anilina i woda. Następnie podnosi się temperaturę do 225° i utrzymuje się ją dopóki przechodzi jeszcze destylat, po czym pozwala się kolbie nieco ostygnąć (usuwając łaźnię olejową) i dodaje 22 g (0,23 mola) aniliny. Powtarza się ogrzewanie w identyczny sposób (w temp. 185 i 225°), a następnie wylewa się gorącą zawartość kolby do parownicy porcelanowej. Po ostygnięciu zakrzepły surowy produkt proszkuje się w moździerzu, przenosi do zlewki poj. 1 l i miesza z 500 ml 1 n kwasu solnego. Po zdekantowaniu powtarza się te czynności ponownie *(1)*. Następnie produkt kilkakrotnie przemywa się w podobny sposób wodą, a potem dwukrotnie 1 n roztworem wodorotlenku sodowego *(2)*, na koniec znowu kilkakrotnie wodą. Osad odsącza się na lejku sitowym, suszy na bibule, najpierw na powietrzu, później w suszarce w temp. 100°. Otrzymuje się 65 g surowego benzanilidu *(3)*. Można go oczyścić przez krystalizację z alkoholu etylowego z dodatkiem węgla aktywnego. Krystaliczny benzanilid odsączony po upływie 24 godz. jest prawie bezbarwny. Jego *tt.* wynosi 160—161°.

Wydajność: 55 g czystego produktu (51% wyd. teor. w stosunku do użytego kwasu benzoesowego).

Benzanilid jest rozpuszczalny w alkoholu, eterze, benzenie, nierozpuszczalny zaś w wodzie.

Uwagi

1. Ma to na celu usunięcie resztek aniliny.

2. W celu usunięcia resztek niezmienionego kwasu benzoesowego.

3. Benzanilid w tym stanie jest dostatecznie czysty dla wielu syntez.

Metody otrzymywania

Benzanilid otrzymuje się przez działanie kwasu benzoesowego na anilinę [W. Nägeli, Bull. soc. chim. [3] **11**, 893 (1894)]. Można go również otrzymywać przez działanie chlorku benzoilu na anilinę [J. Biehringer, A. Busch, Ber. **36**, 137 (1903); H. Franzen, Ber. **42**, 2466 (1909)], bezwodnika benzoesowego na anilinę w benzenie [A. Kaufmann, Ber. **42**, 3482 (1909)], w toluenie [R. Meyer, W. Sundmacher, Ber. **32**, 2123 (1899)].

127. KWAS p-ACETYLOAMINOBENZOESOWY

Opracował H. Weyna

$$p\text{-}H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + Ac_2O \longrightarrow p\text{-}AcHN\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + AcOH$$

$$p\text{-}AcHN\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2\,KMnO_4 \longrightarrow p\text{-}AcHN\cdot C_6H_4\cdot COOK + 2\,MnO_2 + KOH + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Toluidyna (patrz **188**)	107 g	Kolba kulista	750 ml
Bezwodnik octowy	102 g	3 zlewki	3 l
Benzen bezw.	200 ml	Naczynie emaliowane (reaktor)	10 l
Kwas solny stęż.	250 ml	Mieszadło mechaniczne	
Nadmanganian potasowy	420 g	Chłodnica zwrotna	
Benzen		Lejek sitowy	
Papierek kongo		Kolba ssawkowa	

A. p-Acetylotoluidyna

W kolbie kulistej poj. 750 ml sporządza się roztwór 107 g (1 mol) p-toluidyny w 200 ml bezw. benzenu. Na kolbę nakłada się chłodnicę zwrotną. Następnie do znajdującego się w kolbie roztworu wprowadza się powoli w ciągu ok. 15 min. 102 g (1 mol) bezwodnika octowego *(1)*. Mieszanina reakcyjna ogrzewa się przy tym do wrzenia *(2)*. Po dodaniu bezwodnika octowego pozostawia się mieszaninę do ostygnięcia. Zawartość kolby zestala się w miarę oziębiania wskutek wydzielania się kryształów. Wytrącone krystaliczne igły odsącza się na lejku sitowym, przemywa benzenem i suszy *(3)*.

Wydajność: 147 g (98% wyd. teor.).

p-Acetylotoluidyna ma postać bezbarwnych igieł o *tt.* 147°. Rozpuszcza się ona w etanolu, słabo rozpuszcza się w zimnej wodzie, a w benzenie nie rozpuszcza się wcale.

B. Kwas p-acetyloaminobenzoesowy

Otrzymaną uprzednio p-acetylotoluidynę miesza się z 6 l wody w dużym naczyniu emaliowanym o poj. 10 l, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne. Do zawiesiny dodaje się małymi porcjami w ciągu ok. 6,5 godz. 420 g nadmanganianu potasowego *(4)*. Do chwili ukończenia utleniania zawartość naczynia miesza się intensywnie i utrzymuje w temp. 65—70°.

Po odstaniu przezroczysy roztwór dekantuje się znad warstwy dwutlenku manganu *(5)*. Osad pozostały w naczyniu zadaje się 400 ml wody, miesza dokładnie i odsącza na lejku sitowym; osad na lejku przemywa się jeszcze dwukrotnie wodą. Przesącze z przemywania łączy się z roztworem. Wolny kwas p-acetyloaminobenzoesowy wytrąca się z roztworu jego soli potasowej przez zakwaszenie kwasem solnym, po czym produkt odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy *(6)*.

Wydajność kwasu p-acetyloaminobenzoesowego: 130—135 g (72—76% wyd. teor. w stosunku do użytej toluidyny). Są to bezbarwne igły, słabo rozpuszczalne w wodzie i etanolu; jego *tt.* wynosi 248° (z rozkładem).

Uwagi

1. Acetylowanie lodowatym kwasem octowym (w ilości 2,5 mola na mol) przedłuża czas reakcji do 12 godz. i prowadzi do otrzymania produktu zanieczyszczonego, który trzeba poddawać dodatkowej krystalizacji.

2. Przez równomierne i powolne dodawanie bezwodnika octowego należy utrzymywać roztwór w stanie łagodnego wrzenia.

3. Przemywa się do chwili zaniku woni kwasu octowego (zwykle 2—3 razy).

4. Nadmanganian potasowy należy uprzednio dokładnie rozetrzeć w moździerzu. Dodawanie utleniacza małymi porcjami, np. po 10 g, ma na celu uniknięcie zbyt dużych jego stężeń. Następną porcję dodaje się po stwierdzeniu na pobranej próbce roztworu prawie zupełnego odbarwienia.

5. Sączenie jest w tym przypadku bardzo utrudnione ze względu na znaczną zasadowość roztworu i drobnoziarnistość osadu.

6. Zakwasza się do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Przez dodanie do przesączu kilku kropli kwasu można sprawdzić, czy wytrącenie było całkowite.

Metody otrzymywania

p-Acetylotoluidynę otrzymuje się przez acetylowanie p-toluidyny bezwodnikiem octowym [R. Hüssy, A. Lutterbacher, Ber. **42**, 3481 (1909)] lub lod. kwasem octowym [J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmaceutischer und chemisch-technischer Produkte, 163 (1931)].

p-Acetylotoluidynę utlenia się na kwas p-acetyloaminobenzoesowy za pomocą nadmanganianu potasowego [A. F. Hoffmann, Ber. *9*, 1303 (1876); Keiser, Ber. **18**, 2943 (1885); F. Ullmann, J. B. Uzbachian, Ber. **36**, 1797 (1903)].

128. FENACETYNA

Opracował J. Ciechanowski

Metoda a z p-fenetydyny

$$p\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow p\text{-}CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 + CH_3COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Fenetydyna	10 g	Kolba kulista	100 ml
Bezwodnik octowy (patrz **148**)	8,6 g	Kolba destylacyjna	100 ml
Benzen	50 g	Chłodnica zwrotna	
Podsiarczyn sodowy	1 g	Chłodnica Liebiga	

Sól kuchenna
Lód

Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Łaźnia olejowa
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

W kolbie kulistej poj. 100 ml, połączonej z chłodnicą zwrotną, ogrzewa się do wrzenia na łaźni olejowej w ciągu 4 godz. mieszaninę 28 g suchego benzenu, 8,6 g (ok. 0,08 mola) bezwodnika octowego i 10 g (ok. 0,07 mola) p-fenetydyny.

Gdyby roztwór zabarwiał się, należy go odbarwiać przez dodawanie bardzo niewielkich ilości (szczypty) podsiarczynu sodowego ($Na_2S_2O_4$). Fenacetyna wydziela się w postaci kryształów. Mieszaninę po reakcji oziębia się lodem z solą i odsącza wydzielone kryształy, przemywając je następnie zimnym benzenem na lejku sitowym. Otrzymaną fenacetynę suszy się na bibule, na powietrzu w przewiewnym miejscu aż do zaniku zapachu kwasu octowego. Z ługu pokrystalicznego oddestylowuje się benzen i następnie pod zmniejszonym ciśnieniem — kwas octowy i bezwodnik octowy. Pozostałość przekrystalizowana z suchego benzenu daje jeszcze niewielką ilość fenacetyny.

Wydajność: 12,5 g (ok. 96% wyd. teor.).

129. FENACETYNA

Opracował J. Ciechanowski

Metoda b z p-aminofenolu

$$p\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} p\text{-}CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH \xrightarrow[C_2H_5J]{C_2H_5ONa} p\text{-}CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$$

Odczynniki		**Aparatura**	
p-Aminofenol (patrz **194**)	15,5 g	Kolba stożkowa	300 ml
Bezwodnik octowy (18 ml)	18 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy bezw.	240 ml	Chłodnica zwrotna	
Sód	3,6 g	Lejek sitowy	
Jodek etylu (12 ml)	22 g	Kolba ssawkowa	
Lód		Łaźnia wodna	

A. p-Acetyloaminofenol

Do zawiesiny 15,5 g (ok. 0,14 mola) p-aminofenolu w 45 ml wody, znajdującej się w kolbie stożkowej poj. 300 ml, dodaje się 18 g (ok. 0,18 mola) bezwodnika octowego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej co pewien czas silnie wstrząsając kolbę. Po upływie 10 min. cały p-aminofenol powinien przejść do roztworu. Wtedy oziębia się kolbę, odsącza wydzielony p-acetyloaminofenol i przemywa go niewielką ilością zimnej wody.

Produkt przekrystalizowuje się z ok. 115 ml gorącej wody i suszy na bibule. *Tt.* 169°.

Wydajność: p-acetyloaminofenolu wynosi ok. 20 g (ok. 87% wyd. teor.).

B. Fenacetyna

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wrzuca się szybko 3,6 g dobrze oczyszczonego sodu, który zalewa się natychmiast 80 ml bezw. alkoholu etylowego. Gdyby cała ilość sodu nie przereagowała pomimo energicznego mieszania zawartości kolby, należy ogrzać kolbę na łaźni wodnej aż do zupełnego zniknięcia sodu. Wtedy oziębia się kolbę, dodaje 20 g (ok. 0,13 mola) p-acetyloaminofenolu i zakłada chłodnicę zwrotną, przez którą wlewa się powoli do kolby 22,5 g (ok. 0,14 mola) jodku etylu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 1 godz. utrzymując ją w lekkim wrzeniu. Następnie wlewa się powoli do kolby (przez chłodnicę) 200 ml wody uważając, aby z masy reakcyjnej nie wydzielały się kryształy (gdyby to nastąpiło, ogrzewa się kolbę pod chłodnicą zwrotną aż do ich rozpuszczenia). W końcu oziębia się kolbę w wodzie z lodem, odsącza wydzieloną fenacetynę na lejku sitowym i przemywa niewielką ilością zimnej wody. Surowy produkt rozpuszcza się w 160 ml alkoholu etylowego. Gdyby roztwór był zabarwiony, dodaje się szczyptę węgla aktywnego i sączy. Przesącz zadaje się 250 ml gorącej wody; po ostygnięciu odsącza się wydzieloną fenacetynę na lejku sitowym i suszy na bibule, na powietrzu *(1)*.

Wydajność: ok. 19 g (ok. 80% wyd. teor.).

Fenacetyna tworzy bezbarwne, błyszczące blaszki o *tt.* 136°, dobrze rozpuszczalne w alkoholu, mało rozpuszczalne w zimnej wodzie (1:5000) i lepiej w wodzie gorącej (1:70). Rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym nie dając zabarwienia; po dodaniu do takiego roztworu kilku kropli stężonego kwasu azotowego występuje zabarwienie pomarańczowożółte.

Uwagi

1. Gdyby temperatura topnienia fenacetyny była za niska, należy ją rozpuścić na zimno w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodowego i wytrącić ponownie przez dodanie kwasu aż do zupełnego zobojętnienia roztworu. W ten sposób oczyszcza się produkt od śladów O, N-dwuacetylo-p-aminofenolu, który może znajdować się w produkcie. Zimny rozc. roztwór wodorotlenku nie odszczepia grupy acetylowej związanej z azotem, natomiast hydrolizuje grupę acetylową połączoną z atomem tlenu.

Metody otrzymywania

Fenacetynę można otrzymać z p-fenetydyny i kwasu octowego [Hinsberg, Ann. **305**, 278 (1899)] lub z p-aminofenolu [Vignolo, R. A. L. [5] **6**, I,

71; Friedländer, Ber. **26**, 178 (1893); A. Lumière, Barbier, Bull, soc. chim. [3] **33**, 785 (1906); Tauber, pat. niem. 85988, Frdl. **4**, 1167].

130. ANILID KWASU m-NITROBENZENOSULFONOWEGO

Opracował W. Kirkor

$$m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl + C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2HN \cdot C_6H_5 + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek m-nitrobenzenosulfonylu (patrz **59**)	22 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Anilina (patrz **184** i **185**)	9,3 g	Mieszadło mechaniczne	
Octan sodowy bezw.	8,5 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	6 g	Zlewka	1 l
Kwas solny stęż.	50 ml	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się 9,3 g (0,1 mola) aniliny, a następnie energicznie mieszając dodaje się w ciągu 20 min. małymi porcjami na przemian 22 g (0,1 mola) chlorku m-nitrobenzenosulfonylu (*1*) i 8,5 g (0,103 mola) octanu sodowego w 40 ml wody (*2*). Po dodaniu całej ilości chlorku i octanu sodowego miesza się jeszcze przez 0,5 godz. ogrzewając w temp. 50—60°. Zakwasza się kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo i wytrącony anilid odsącza na lejku sitowym.

Osad przemywa się na sączku wodą zakwaszoną kwasem solnym (*3*), a następnie wodą czystą i rozpuszcza w 600 ml 1-proc. NaOH (*4*). Gotuje się przez 0,5 godz. (*5*) z dodatkiem węgla zwierzęcego, odsącza, z przesączu wytrąca anilid za pomocą stęż. kwasu solnego. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 23—25 g (83—90%) bezbarwnego produktu o *tt.* 121—123°.

Po przekrystalizowaniu z 50-proc. alkoholu otrzymuje się bezbarwne słupki; *tt.* 125—126°.

Wydajność: ok. 21 g (75% wyd. teor.).

Uwagi

1. Można używać techn. chlorku benzenosulfonylu po oznaczeniu jego zawartości procentowej. W tym celu odważoną próbkę (0,5—1,0 g) gotuje się w nadmiarze 0,1 n NaOH (50 ml) w ciągu 2 godz., a po oziębieniu nadmiar NaOH miareczkuje się 0,1 n roztworem HCl.

2. Reakcja kondensacji jest egzotermiczna. Temperatura podnosi się do około 35°.

3. Zakwaszenie i przemywanie rozc. kwasem solnym ma na celu usunięcie niezmienionej aniliny w postaci jej chlorowodorku oraz zmniejszenie rozpuszczalności anilidu w wodzie.

4. Anilid rozpuszcza się w alkaliach dzięki kwasowym własnościom wodoru grupy SO_2NH—.

5. W czasie ogrzewania z NaOH ślady nieużytego chlorku zostają zhydrolizowane do kwasu sulfonowego, który po zakwaszeniu pozostaje w roztworze.

Metody otrzymywania

Anilid kwasu m-nitrobenzenosulfonowego i inne związki tego typu otrzymuje się przez kondensację odpowiedniego chlorku sulfonylu z aminą wobec różnych środków wiążących wywiązujący się chlorowodór:

a. wobec nadmiaru aminy [Leymann, Ber. **18**, 869 (1885); Erdmann, Süwern, Ann. **275**, 230 (1893); Chattaway, J. Chem. Soc. **85**, 1187 (1904); Ullmann, Gross, Ber. **43**, 2696 (1910)];

b. wobec pirydyny [Müller, Weisinger, Ber. **12**, 1348 (1879); Ullmann, Gschwind, Ber. **41**, 2291 (1908); Kenneth Roberts, J. Chem. Soc. **1922**, 2358];

c. wobec octanu sodowego i wobec węglanu sodowego [Witt, Schmitt, Ber. **27**, 2370 (1894); Witt, Truttwin, Ber. **47**, 2792 (1914); Reverdin, Crepieux, Ber. **34**, 2996 (1901); Ber. **35**, 1439 (1902)].

XVIII A. ALKILOWANIE I ARYLOWANIE AMIN

Opracował J. Sawlewicz

Alkilowanie za pomocą halogenków alkilowych. Do metylowania amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych używa się jodku, bromku i chlorku metylu.

Reakcje przeprowadza się w autoklawach ze względu na niską temperaturę wrzenia tych halogenków [A. W. Hoffmann, Ber. **10,** 588, 591 (1877)]. Wyższe halogenki reagują z aminami mniej energicznie, reakcję prowadzi się pod ciśnieniem normalnym.

Jako środków, które wiążą wydzielający się kwas mineralny, używa się często NaOH, Na_2CO_3,CaO, K_2CO_3 lub wodorotlenków metali ciężkich. [W. M. Hinman, W. G. Hollmann, pat. am. 2 150 832; Chem. Abstr. **33,** 4599 (1939)].

Halogenek, aminę i środek wiążący kwas stosuje się zazwyczaj w ilości stechiometrycznej.

Chlorowiec znajdujący się w łańcuchu bocznym reaguje z aminami podobnie jak chlorowcopochodne alifatyczne. Anilina i chlorek benzylu ogrzewane z dodatkiem kwaśnego węglanu sodowego dają benzyloanilinę z wydajnością 85—87%.

Chlorowiec znajdujący się w pierścieniu ulega reakcji z aminami dopiero w obecności katalizatorów, najczęściej miedzi lub jej soli. Na przykład do grupy aminowej kwasu antranilowego można wprowadzić rodnik fenylowy przez działanie na kwas bromobenzenem w obecności miedzi [I. Goldberg, Ber. **39,** 1691 (1906); J. Houben, W. Brassert, Ber. **39,** 32 (1906)].

W podobnych warunkach reaguje chlorobenzen z aniliną dając dwufenyloaminę [P. P. Karpuchin, Ż. chim. prom. **5,** 1106 (1928); Chem. Zentr. **1929,** II, 1656]

$$C_6H_5NH_2 + ClC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NHC_6H_5 + HCl$$

Wydajność tej reakcji jest jednak niedużа, wynosi 10—11%.

Alkilowanie za pomocą estrów kwasu siarkowego i kwasów sulfonowych. Estry kwasu siarkowego przede wszystkim siarczan metylowy [R. Adams, A. A. Albert, J. Am. Chem. Soc. **64,** 1475 (1942)], siarczan etylowy oraz takie estry kwasów sulfonowych jak ester metylowy i etylowy kwasu p-toluenosulfonowego, ester metylowy kwasu p-metoksybenzenosulfonowego używane są często do metylowania i etylowania grup aminowych

Reakcja między aminami a siarczanem metylowym zachodzi łatwo, często nawet bez ogrzewania. Jako rozpuszczalniki stosuje się wodę, alkohol, chloroform, nitrobenzen i inne. Posługując się siarczanami metylowym i etylowym należy zachować jak najdalej idącą ostrożność, ponieważ są to związki silnie trujące; działają one na drogi oddechowe oraz wchłaniane są przez skórę.

Otrzymywanie siarczanu metylowego [Fr. Ullmann, Ann. **327**, 105 (1903)]. Do 100 g oziębionego do temp. —10° kwasu chlorosulfonowego wkrapla się 27 g alkoholu metylowego. Otrzymany siarczan metylowy destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 80—83%.

Przykład metylowania za pomocą siarczanu metylowego: 0,2 mola aniliny rozpuszcza się w 50 ml eteru i zadaje 0,1 ml siarczanu metylowego. Reakcja jest egzotermiczna. Po pewnym czasie strąca się osad siarczanu metyloaniliny. Wydajność 86%.

Estry metylowy i etylowy kwasu p-toluenosulfonowego [W. M. Rodionow, W. E. Wwiedienskij, Ż. chim. prom. **7**, 11 (1930); Chem. Zentr. **1930**, II, 562] stosowane są również często ze względu na ich stosunkowo niską cenę.

Alkilowanie za pomocą alkoholi. Alkilowanie amin za pomocą alkoholi prowadzi się w obecności kwasów mineralnych lub w obecności katalizatorów.

Przez ogrzewanie np. aniliny z alkoholem metylowym i kwasem solnym do temp. 200—210° można wprowadzić do grupy aminowej jedną lub dwie grupy metylowe zależnie od ilości użytego alkoholu. Metylowanie można prowadzić również w obecności kwasu siarkowego. Obecność kwasu siarkowego podczas etylowania może spowodować powstawanie etylenu; aby temu zapobiec, do reakcji używa się nadmiaru aminy, co pozwala na etylowanie również w obecności kwasu siarkowego [W. E. Fierz-David, J. P. Rufener, Helv. Chim. Acta, **17**, 1452 (1934)].

W praktyce duże znaczenie mają metody alkilowania amin polegające na przepuszczaniu par danej aminy i alkoholu nad odpowiednimi katalizatorami, jak np. Al_2O_3, ThO_2, SiO_2 [A. B. Brown, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **46**, 1836 (1924)]. Na przykład po przepuszczeniu mieszaniny par aniliny i alkoholu metylowego nad ogrzanym do temp. 300—320° trójtlenkiem glinu otrzymuje się dwumetyloaninę z wydajnością do 95% [E. i K. Smoleńscy, Roczniki Chem. **1**, 232 (1921)].

Ze względu na duże znaczenie metylowych i etylowych pochodnych aniliny ogłoszono szereg prac i patentów, w których podane są wydajności alkilowania w obecności różnych katalizatorów [J. C. Earl, H. G. Hills, J. Chem. Soc. **1947**, 973].

W przemyśle do metylowania aniliny używa się również eteru metylowego, produktu powstającego ubocznie podczas produkcji alkoholu me-

tylowego. W obecności katalizatorów Al_2O_3, ThO_2, ZrO_2, TiO_2 eter metylowy działa podobnie jak alkohol metylowy [pat. franc. 843843; Chem. Abstr. **34**, 6946 (1940)].

Metylowanie za pomocą aldehydu mrówkowego. Aldehyd mrówkowy w roztworze wodnym daje stosunkowo łatwo produkty przyłączenia z aminami aromatycznymi, które redukowane pyłem cynkowym lub aktywowanym glinem przechodzą w metylowane aryloaminy [pat. szwajc. 91563; Chem. Zentr. **1922**, IV, 837]

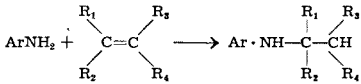
$$Ar \cdot NH_2 + OCH_2 \xrightarrow{-H_2O} ArN{=}CH_2$$

$$Ar \cdot N{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2} ArNHCH_3$$

W tych warunkach powstaje tylko amina drugorzędowa. W ten sposób otrzymuje się metol stosowany jako wywoływacz.

Wyższe aminy alifatyczne jak również aromatyczne i heterocykliczne łatwo ulegają metylowaniu za pomocą mieszaniny aldehydu mrówkowego i kwasu mrówkowego [A. E. Martell i inni, **J. Org. Chem. 6**, 872 (1941); **10**, 145 (1945)].

Alkilowanie amin za pomocą związków nienasyconych. Aminy aromatyczne w obecności odpowiednich katalizatorów reagują ze związkami nienasyconymi



R_1, R_2, R_3, R_4 = H, alkil, często reszta kwasu [A. P. Terentiew, A. N. Kost, W. M. Potapow, Ż. obszcz. chim. **18**, 82 (1948)]; F. C. Whitemore i inni, **J. Am. Chem. Soc. 66**, 730 (1944)].

Alkilowanie amin za pomocą alkoholanu glinu. Alkilowanie amin aromatycznych i alifatycznych przebiega z dobrą wydajnością przez ogrzewanie ich w naczyniach zamkniętych do temp. 275—350° z alkoholanem glinu. [W. Lazier, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **46**, 741 (1924)].

Reakcje zachodzą wg następującego schematu:

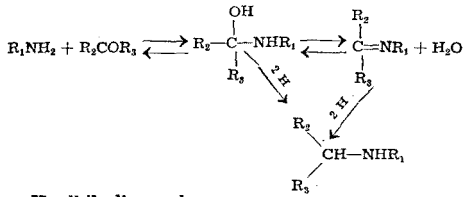
$$3\,C_6H_5NH_2 + Al(C_2H_5O)_3 \longrightarrow 3\,C_6H_5NHC_2H_5 + Al(OH)_3$$

Etyloanilina powstaje np. z wydajnością 94%.

Alkilowanie amin przez działanie środków redukujących na mieszaniny amin ze związkami zawierającymi grupę karbonylową. Mieszaniny amin alifatycznych lub aromatycznych zarówno pierwszo- jak i drugorzędowych z aldehydami lub ketonami, poddane działaniu środków redukujących dają pochodne alkilowane lub pochodne arylowane przy azocie.

Redukcję przeprowadza się wodorem najczęściej pod zwiększonym ciśnieniem i w obecności katalizatorów takich jak platyna, pallad lub nikiel.

Reakcje zachodzą wg następującego schematu:



R_1, R_2, R_3 = H, alkil albo aryl.

Mieszanina etyloaminy i aldehydu octowego redukowana wodorem w obecności niklu jako katalizatora daje dwuetyloaminę z wydajnością 55% [B. M. Vanderbilt, pat. am. 2 219 839; Chem. Abstr. **35**, 1065 (1941)].

Etyloanilina powstaje z wydajnością 82% podczas redukcji mieszaniny aniliny i aldehydu octowego cynkiem i kwasem siarkowym [G. Lockemann, pat niem. 491 856; Frdl. **16**, 356 (1931)].

Redukcję można prowadzić również wodorem w obecności niklu albo platyny jako katalizatora. Wydajność etyloaniliny waha się w granicach 50—60%.

Mieszaninę amin i ketonów redukuje się katalitycznie wodorem pod zwiększonym ciśnieniem. Wydajności otrzymanych produktów wahają się w granicach 50—100%. Na przykład przez redukowanie wodorem metyloaminy i metyloetyloketonu w obecności platyny otrzymuje się izobutylometyloaminę:

$$CH_3 \cdot CH_2CH(CH_3)-NH-CH_3 \text{ z wydajnością } 69\%$$

[A. Skita, F. Keil, H. Havemann, Ber. **66**, 1400 (1933)].

Aminy drugorzędowe ulegają alkilowaniu po zmieszaniu z aldehydami lub ketonami. Poddane działaniu środków redukujących wytwarzają one aminy trzeciorzędowe. Np. dwuetyloamina i aldehyd octowy poddane redukcji wodorem w obecności niklu dają trójetyloaminę z wydajnością 90% [B. Christ. pat. am. 2 170 740; Chem. Abstr. **34**, 115 (1940)].

131. KWAS AMINOOCTOWY

(glicyna, glikokol)

Opracowali St. Malinowski i D. Żelazko

$$ClCH_2COOH + 2NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2COOH + NH_4Cl$$

Odczynniki		Aparatura	
Amoniak, roztwór 25-proc.	100 ml	Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Węglan amonowy	220 g	Wkraplacz	100 ml

Kwas chlorooctowy (patrz 1)	50 g	Kolba stożkowa	500 ml
Metanol	350 ml	Parownica porcelanowa	1,5 l
Węgiel aktywny	3 g	Łaźnia wodna	

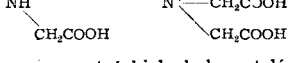
W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w termometr, wkraplacz oraz rurkę kauczukową, prowadzącą do wyciągu, umieszcza się 100 ml 25-proc. roztworu wodnego amoniaku, 50 ml wody i 220 g (1,9 mola) węglanu amonowego. Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej tak długo, aż mieszanina reakcyjna osiągnie temp. 58°. Osobno przyrządza się roztwór 50 g (0,53 mola) kwasu chlorooctowego w 40 ml wody i wkrapla się w przeciągu 15 min. — często wstrząsając — tak, aby temperatura nie przekroczyła 60°. Po wkropleniu roztworu kwasu chlorooctowego mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 5 godz. w temp. 60°. Następnie ogrzewa się silniej i podnosi temp. do 80° i utrzymuje ją tak długo, aż zniknie zapach wydzielającego się amoniaku.

Zawartość kolby przelewa się do parownicy porcelanowej i ogrzewa na siatce tak długo, aż temperatura pozostałego na parownicy roztworu osiągnie 112°. Do tak zagęszczonego roztworu dodaje się 40 ml wody o temperaturze pokojowej. Gdy temperatura cieczy spadnie do ok. 70° dodaje się 3 g węgla aktywnego i sączy się na gorąco do kolby stożkowej poj. 500 ml. Do ciepłego przesączu dodaje się 350 ml alkoholu metylowego i pozostawia na 24 godz. w lodówce do krystalizacji. Wykrystalizowuje kwas aminooctowy w postaci bezbarwnych igieł. Surowy kwas aminooctowy odsącza się na lejku sitowym i suszy w temp. 50°.

Wydajność: 24 g (ok. 61% wyd. teor.).

Surowy kwas aminooctowy rozpuszcza się w 50 ml wrzącej wody, dodaje 100 ml metanolu i pozostawia do krystalizacji. Po oziębieniu odsącza się wykrystalizowany osad czystego kwasu aminooctowego.

Dodanie do przesączu dalszych 100 ml metanolu powoduje wytrącenie się nowych porcji osadu bogatego w kwasy dwu- i trójzasadowe, o następujących wzorach:



Kwas aminooctowy ma postać białych kryształów o słodkim smaku, brązowiejących w temp. 228°, o tt. 232—236°, rozpuszczalnych w wodzie, nierozpuszczalnych w bezw. alkoholu.

Roztwór kwasu aminooctowego z $FeCl_3$ daje zabarwienie ciemnokrwiste, z $CuSO_4$ — niebieskie.

5-proc. roztwór wodny kwasu aminooctowego zadany roztworem azotanu srebra powinien zaledwie opalizować; zadany 3 kroplami kwasu

octowego i 3 kroplami roztworu siarczku sodowego nie powinien dawać ani osadu, ani zmiany barwy.

Roztwór 0,1 g kwasu aminooctowego w 1 ml stęż. kwasu siarkowego nie powinien się zabarwiać.

Metody otrzymywania

Kwas aminooctowy otrzymuje się przez: działanie nadmiaru wodnego roztworu amoniaku na kwas chlorooctowy w temp. 15° w przeciągu 48 godz. [P. Boutwell, L. Kuick, J. Am. Chem. Soc. 52, 4166 (1930); G. R. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 49, 2892 (1927)], przez działanie nadmiaru wodnego roztworu amoniaku na kwas chlorooctowy w obecności węglanu amonowego (Cheronis, Spitzmüller, J. Org. Chem. 6, 349 (1941)].

132. DWUETYLOANILINA

Opracował M. Russocki

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + 2C_2H_5Cl \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 + 2HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Anilina (patrz **184** i **185**)	**93 g**	Autoklaw stalowy z mieszadłem	
Chlorek etylu (*tw.* + 13°)	150 g	0,5 l na 60 at	
Tlenek magnezu	50 g	Kolba destylacyjna	**500 ml**
Lód		Chłodnica Liebiga	
		Rozdzielacz	500 ml

Do oziębionego w lodzie autoklawu wprowadza się 93 g (1 mol) aniliny, 50 g tlenku magnezu i 100 g lodu, następnie dodaje się 150 g (2,3 mola) chlorku etylu oziębionego lodem (*1*) i zamyka autoklaw. Po uruchomieniu mieszadła autoklaw ogrzewa się ostrożnie do temp. 100°. Ciśnienie wzrasta do 20—30 at. W razie zbyt szybkiego ogrzewania autoklawu ciśnienie może dojść do 50 at, a nawet wyżej (2). W miarę spadku ciśnienia temperaturę podnosi się stopniowo do 130° i miesza przez 2—3 godz., aż ciśnienie ustali się i będzie zbliżone do prężności pary wodnej. Wówczas autoklaw oziębia się, redukuje ciśnienie i przenosi zawartość do rozdzielacza. Po oddzieleniu warstwy wodnej chlorku magnezu olej przemywa się wodą i destyluje odrzucając mętny przedgon. *Tw.* 216—217°.

Wydajność: 130—133 g (87—89% wyd. teor.).

Nieobecność w produkcie aniliny i etyloaniliny sprawdza się przez zmieszanie w probówce z termometrem równych ilości produktu i bezwodnika octowego. Temperatura powinna się obniżyć o kilka dziesiątych stopnia.

Uwagi

1. Chlorek etylu przechowywany w butli stalowej należy wraz z butlą oziębić w lodzie a ważyć w zlewce.

2. Nie należy zbyt szybko ogrzewać, aby nie nastąpił gwałtowny wzrost ciśnienia na skutek samorzutnej reakcji.

Metody otrzymywania

Dwuetyloanilinę można otrzymać przez ogrzewanie pod ciśnieniem bromowodorku aniliny z alkoholem etylowym [Reinhardt, Staedel, Ber. **16**, 29 (1883)], chlorowodorku aniliny z alkoholem etylowym [G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig 1926, I, 230] oraz z etyloaniliny i bromku etylu [A. W. Hofmann, Ann. **74**, 135 (1850)].

133. N-ETANOLOANILINA

(2-fenyloaminoetanol)

Opracował R. Bartoszewicz

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5NHCH_2CH_2OH + HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorohydryna glikolu (patrz **142**)	20 g	Kolba kulista	1 l
Anilina (patrz **184** i **185**)	46,5 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Węglan sodowy bezw.	13 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Wodorotlenek potasowy	3—5 g	Rozdzielacz	
Eter etylowy	100 ml		
Sól kuchenna			

W kolbie kulistej poj. 1 l (*1*) zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewa się do wrzenia w ciągu 3 godz. mieszaninę 46,5 g (0,5 mola) aniliny (*2*), 20 g (0,25 mola) chlorohydryny i 50 ml wody (*3*). Po zakończeniu ogrzewania roztwór alkalizuje się węglanem sodowym lub roztworem NaOH i oddestylowuje z parą wodną nadmiar aniliny (*4*). Pozostałość nasyca się solą kuchenną i ekstrahuje kilkakrotnie eterem. Połączone wyciągi suszy się wodorotlenkiem potasowym, a następnie po oddestylowaniu eteru, N-etanoloanilinę destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (*5*). *Tw.* 161 do 163°$_{16}$.

Wydajność: 22—24 g (64—70% wyd. teor.).

N-Etanoloanilina jest słabo rozpuszczalna w wodzie, dobrze — w rozpuszczalnikach organicznych, jak eter, alkohol itp. Z wapnem chlorowanym daje zabarwienie ciemnozielone (*6*).

Uwagi

1. Można użyć również mniejszej kolby a przed destylacją z parą wodną zamienić ją na większą.

2. Nadmiar aniliny jak również dodatek wody zapobiega powstawaniu dwuetanoloaniliny. Anilina wiąże jednocześnie wydzielający się w czasie reakcji chlorowodór.

3. Można również używać technicznych roztworów chlorohydryny (8—10-proc.) w odpowiednio zwiększonej ilości.

4. N-Etanoloanilina jest praktycznie nielotna z parą wodną.

5. Czysty związek można destylować pod ciśnieniem zwykłym, zanieczyszczony rozkłada się częściowo w temp. wrzenia (286°).

6. W obecności aniliny próba ta daje zawsze wynik ujemny.

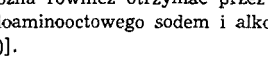
Metody otrzymywania

N-Etanoloanilinę otrzymuje się przez ogrzewanie aniliny z chlorohydryną glikolu [Knorr, Ber. **22**, 2092 (1889)]. Lepsze wyniki uzyskuje się przez dodanie wody do mieszaniny [pat. niem. 163043; Chem. Zentr **II**, 1062 (1905)]. Ogrzewanie aniliny z tlenkiem etylenu w zatopionej rurze daje mieszaninę jedno- i dwuetanoloanilin [Demole, Ann. **173**, 123 (1874)].

Etanoloanilinę można również otrzymać przez redukcję estru etylowego kwasu N-fenyloaminooctowego sodem i alkoholem (Gault, Compt. rend. **145**, 127 (1907)].

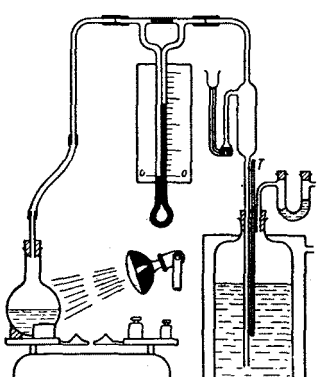
134. JEDNO-, DWU- i TRÓJETANOLOAMINA

Opracował T. I. Rabek



Odczynniki		Aparatura	
Tlenek etylenu (1)	1000 g	Butla	5 l
Amoniak, roztwór 20,9-proc. (d = 0,92)	4000 ml	Pipeta (wentyl zwrotny) (patrz rys. 167)	
		U-rurka	
		Przepływomierz (2)	
		Kolba kulista	1,5 l
		Promiennik podczerwieni (250 W)	
		Kolba kulista	5 l
		Kolumna z pierścieniami Raschiga ϕ 20 mm, dług. 50 cm	
		Chłodnica zwrotna 4—5-kulkowa	
		Butle absorpcyjne (płuczki)	3 l
		Deflegmator	
		Chłodnica Liebiga	
		Kolba kulista	3 l
		Kolba Claisena z kolumną Widmera	1,5 l
		Kolby kuliste	500 ml
		Naczynie blaszane z tubusami, u dołu i u góry	7 l

Aparaturę zestawia się w sposób przedstawiony na rys. 166. Butla poj. 5 l zaopatrzona jest w korek z trzema otworami, w których umieszczone są: pipeta (wentyl zwrotny — rys. 167), połączona poprzez przepływomierz z ustawioną na wadze kolbą kulistą poj. 1,5 l, zawierającą 1000 g skroplonego tlenku etylenu, termometr (do 100°) i U-rurkę z wodą (wlewa się tyle wody, aby zalać nią tylko przegięcie). Butlę chłodzi się bieżącą wodą. Do butli wlewa się 4000 ml 20,9-proc. wodnego roztworu amoniaku ($d = 0{,}92$), co odpowiada 765 g NH_3 (45 moli).



Rys. 166.

Po ochłodzeniu roztworu do temp. 15—20° wprowadza się do butli 1000 g (22,5 mola) gazowego tlenku etylenu. Szybkość wprowadzania tlenku etylenu reguluje się przez ogrzewanie kolby za pomocą promiennika podczerwieni (250 W) lub innego źródła ciepła w taki sposób, aby ilość odparowanego tlenku nie przekraczała 50 g/godz. (3). Roztwór amoniaku absorbuje ilościowo tlenek etylenu, jeżeli temperatura roztworu nie przekracza 30° (4). Kontrolę absorpcji należy prowadzić za pomocą U-rurki-wskaźnika, przez którą nie powinny przechodzić pęcherzyki gazu. W przeciwnym razie należy zmniejszyć szybkość przepuszczania tlenku etylenu i jednocześnie obniżyć temperaturę roztworu przez silniejsze chłodzenie, gdyż proces absorpcji tlenku etylenu w amoniaku jest egzotermiczny. Absorpcję można również prowadzić z mniejszą szybkością, przez co maleją straty amoniaku. Stosując szybszą absorpcję należy chłodzić butlę bardzo intensywnie i mieszać ciecz od czasu do czasu.

Czas trwania absorpcji tlenku etylenu wynosi ok. 20 godz. (5).

Po całkowitym zużyciu obliczonej ilości tlenku etylenu roztwór pozostawia się w spokoju w temperaturze pokojowej na okres 10 godz. Następnie po zważeniu pewnej określonej objętości roztworu miareczkuje się próbkę mianowanym kwasem wobec czerwieni metylowej (6).

Roztwór przelewa się do kolby kulistej poj. 5 l, zaopatrzonej w kolumnę o średnicy 20 mm, dług. 50 cm, wypełnioną pierścieniami Raschiga lub perełkami szklanymi. Na górnej części kolumny umieszczona jest chłodnica zwrotna 4-5-kulkowa. Górny wylot chłodnicy zwrotnej połączony jest rurką gumową z dwoma butelkami absorpcyjnymi poj. 3 l, usta-

wionymi kolejno jedna za drugą w dużym naczyniu chłodzonym przepływającą zimną wodą. Amoniak destylujący z roztworu poreakcyjnego przechodzi do pierwszego absorbera za pośrednictwem pipety absorpcyjnej. Gaz nie pochłonięty w pierwszej butelce przechodzi w ten sam sposób do butelki drugiej, w której znajduje się roztwór amoniaku o mniejszym stężeniu lub czysta woda.

Następnie rozpoczyna się odpędzanie amoniaku gazowego. Przez odpowiednie chłodzenie chłodnicy zwrotnej umieszczonej na kolumnie rektyfikacyjnej zawraca się prawie całkowitą ilość destylującej wody, a gazowy amoniak pochłania się w butlach absorpcyjnych zawierających po 2750 ml wody (*7*). Destylację przerywa się po zupełnym odpędzeniu amoniaku co trwa ok. 10 godz. Zawartość zregenerowanego amoniaku oznacza się przez miareczkowanie kwasem wobec czerwieni metylowej i układa bilans procesu (*8*). Po zmianie w aparaturze do destylacji amoniaku chłodnicy zwrotnej na deflegmator połączony z chłodnicą Liebiga, oddestylowuje się z mieszaniny wodę tak długo, aż termometr umieszczony w deflegmatorze wykaże temp. 165°. Destylację należy prowadzić możliwie powoli uważając, aby flegma ściekała obficie, w przeciwnym bowiem razie powstają duże straty jednoetanoloaminy (*9*). Czas trwania destylacji wynosi ok. 10 godz.

Otrzymuje się ok. 1180 g surowych bezw. etanoloamin w postaci jasnożółtej cieczy o dużej lepkości. Następnie surowe etanoloaminy destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem stosując kolbę Claisena, poj. 1,5 l, z kolumną rektyfikacyjną (najlepiej Widmera), deflegmatorem, chłodnicą oraz kolby kuliste jako odbieralniki (poj. 500 ml).

Zbiera się frakcje (*10*):

I. 300 g (22% wyd. teor.) jednoetanoloaminy *tw.* 75—82°$_{18}$

II. 410 g (34% wyd. teor.) dwuetanoloaminy *tw.* 158—162°$_{20}$

III. 435 g (38% wyd. teor.) trójetanoloaminy *tw.* 200—210°$_{15}$

Wydajność etanoloamin oblicza się w stosunku do ilości zużytego tlenku etylenu (*11*).

Wydajność 20,9-proc. zregenerowanego wodnego roztworu amoniaku wynosi 2,4 l (2200 g).

Uwagi

1. Tlenek etylenu powinien być możliwie czysty o *tw.* + 12°. Zawartość aldehydu octowego nie może przekraczać 0,1%. Tlenek etylenu można odważać bezpośrednio przelewając go z termosu do tarowanego naczynia ustawionego na wadze. Ważenie należy szybko wykonać, gdyż tlenek etylenu jest trujący. Wszelkie z nim czynności i reakcję z amoniakiem powinno się wykonywać bezwarunkowo pod dobrze działającym wyciągiem z wentylacją mechaniczną. Niedopuszczalna jest wentylacja za po-

mocą palnika umieszczonego w kanale wylotowym wyciągu, gdyż może zagrażać niebezpieczeństwo eksplozji mieszaniny pary tlenku etylenu i powietrza. W ogóle pracując z tlenkiem etylenu należy unikać ognia lub bardzo gorących przedmiotów i zachować ostrożność jeszcze większą niż z eterem.

2. Jeśli przepływomierz jest dokładnie wyskalowany, to waga jest niepotrzebna.

3. Po uregulowaniu szybkości parowania tlenku etylenu z kolby przez odpowiednie ustawienie grzejnika, wydzielanie się tlenku etylenu odbywa się równomiernie i spokojnie, tak że nie wymaga stałego nadzoru. Bez dodatkowego ogrzewania dzięki ciepłu dochodzącemu z otoczenia tlenek etylenu paruje z kolby bardzo powoli (np. w pokoju laboratoryjnym ogrzanym do temp. 20°) i szybkość parowania z kolby poj. 500 ml wynosi ok. 20—30 g/godz.

4. Absorpcję tlenku etylenu w wodnym roztworze amoniaku na skalę techniczną prowadzi się zwykle w temperaturze nieco wyższej: 30—40°. Tlenek etylenu rozpuszcza się najpierw w amoniaku i reaguje dopiero po pewnym czasie wydzielając dużo ciepła. Przy pracy w niskich temperaturach może się on nagromadzić w roztworze w zbyt dużej ilości, co może spowodować gwałtowny przebieg reakcji egzotermicznej i nagły wzrost ciśnienia. W literaturze opisane są wybuchy w instalacjach technicznych powstałe z tego właśnie powodu. W laboratorium, gdzie używa się 5 kg roztworu amoniaku, niebezpieczeństwo to nie zagraża i ze względu na zmniejszenie strat amoniaku należy pracować w możliwie niskiej temperaturze.

5. Ze względu na konieczność stosunkowo powolnego doprowadzania par tlenku etylenu do roztworu amoniaku (nie ma mieszania mechanicznego, które by odprowadzało ciepło reakcji i dawało równomierne stężenie rozpuszczonego tlenku etylenu) najwygodniej jest zaczynać absorpcję w południe, tlenek etylenu aż do wieczora odparowuje za pomocą grzejnika, a resztę pozostawia się na noc do powolnej absorpcji kosztem ciepła otoczenia (już bez dozoru i oczywiście bez grzejnika). Do rana proces jest ukończony.

6. Etanoloaminy można miareczkować kwasem podobnie jak amoniak w obecności czerwieni metylowej jako wskaźnika.

7. W pierwszej butli absorpcyjnej otrzymuje się stęż. wodny roztwór amoniaku, w drugiej roztwór bardziej rozcieńczony. W razie powtarzania doświadczenia roztwór z drugiej butli przelewa się do butli pierwszej, a do drugiej butli absorpcyjnej nalewa się świeżej wody. W ten sposób otrzymuje się zregenerowany amoniak o tym samym stężeniu co produkt wyjściowy i może on być użyty do następnej operacji. Jako cieczy do

absorpcji zregenerowanego amoniaku najlepiej użyć destylatu wodnego otrzymanego z odwadniania etanoloaminy.

8. Bilans procesu i zużycia amoniaku przykładowo można przedstawić w sposób następujący:

11,7 mola mieszaniny etanoloamin	26,0%
27,0 mola amoniaku zregenerowanego	60,0%
6,3 mola amoniaku straconego	14,0%

w stosunku do

45,0 moli amoniaku użytego do reakcji	100,0%

Straty amoniaku pochodzą ze zbyt szybkiego przepuszczania tlenku etylenu, ogrzewania się roztworu. Można je zmniejszyć w ten sposób, że zamiast dwu butli absorpcyjnych stosuje się trzy. Według podanego przykładowo bilansu wydajność etanoloamin w stosunku do użytego amoniaku wynosi 26% wyd. teor., a na rzeczywiście zużytą ilość amoniaku z uwzględnieniem strat przypada 64% wyd. teor.

9. Straty z powodu lotności jednoetanoloaminy z parą wodną są bardzo niewielkie, tak że można je pominąć. Koniecznym warunkiem rektyfikacji jest utrzymanie obfitego odcieku z deflegmatora.

10. Stosując sprawną kolumnę do destylacji frakcyjnej etanoloamin otrzymuje się od razu poszczególne etanoloaminy dostatecznie czyste, tak że nie potrzeba ich dodatkowo rektyfikować. Np. dwuetanoloamina jest tak czysta, że krzepnie w odbieralniku (*tt.* 28°). Jednoetanoloaminę można oddestylować pod ciśnieniem zwykłym, jednak lepiej tego unikać, gdyż przez to zmniejsza się wydajność pozostałych etanoloamin, które w większym stopniu ulegają zesmoleniu. Temperatury wrzenia etanoloamin podane są w następującym zestawieniu:

	$Tw_{.760}$ w °C	$Tw_{.30}$ w °C	$Tw_{.12}$ w °C
Jednoetanoloamina	170,5	97	70
Dwuetanoloamina	269,1	170	150
Trójetanoloamina	360	223	198

11. Wydajność poszczególnych etanoloamin zależna jest od stosunku molowego amoniaku do tlenku etylenu. Doświadczenia wykazują następujące przybliżone wydajności w zależności od tego stosunku. Wydajności obliczone są w stosunku do tlenku etylenu:

Moli NH_3 na 1 mol tlenku etylenu	1,5	2,0	3,0
Jednoetanoloaminy	13%	22%	40%
Dwuetanoloaminy	30%	35%	40%
Trójetanoloaminy	52%	38%	15%
	95%	95%	95%

Metody otrzymywania

Etanoloaminy otrzymuje się z tlenku etylenu i amoniaku [Knorr, Ber. **30**, 910 (1897); pat. ang. 306 563 (1927); pat. franc. 650 574; BIOS, Final Report 1154; pat. kanad. 298 851 (1930); pat. radz. 36 413 (1934); pat. ang. 497 093 (1937)], z chlorohydryny etylenowej i amoniaku [Knorr, Ber. **30**. 910 (1897); pat. ang. 357 152 (1931); 482 126 (1937); pat. franc. 715 030 (1931)]. Metody azeotropowego odwadniania wodnych roztworów etanoloamin podaje J. A. Brachfeld i A. Smoła [pat. austr. 133 645 (1933)].

135. HYDROKSYMETYLOMOCZNIK

Opracował J. Ciechanowski

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + HO \cdot CH_2 \cdot OH\ (1) \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Mocznik (patrz **208**)	30 g	Zlewka	200 ml
Wodorotlenek barowy	0,5 g	Lejek sitowy	
Siarczan sodowy		Kolba ssawkowa	
Aldehyd mrówkowy (odpowiednio obliczona ilość formaliny)	15 g	Eksykator próżniowy	
		Zestaw do odparowywania pod zmniejszonym ciśnieniem	
Dwutlenek węgla z butli			
Lód			

W zlewce poj. 200 ml rozpuszcza się 0,5 g wodorotlenku barowego w 25 ml wody, następnie w roztworze tym w temp. pokojowej rozpuszcza się 30 g (0,5 mola) mocznika. Roztwór oziębia się lodem i dodaje po kropli 15 g (0,5 mola) aldehydu mrówkowego (odpowiednio obliczona ilość formaliny). Po dodaniu całkowitej ilości formaliny (*2*) przepuszcza się przez roztwór dwutlenek węgla aż do całkowitego strącenia baru. Węglan barowy odsącza się, a pozostałość odparowuje do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie przekraczającej 30—40°. Powstałą masę krystaliczną suszy się dokładnie w eksykatorze próżniowym nad bezw. siarczanem sodowym.

Wydajność: ok. 35—40 g (ok. 78—89% wyd. teor.).

Hydroksymetylomocznik jest bezbarwną masą krystaliczną. Krystalizowany z wody tworzy on bezbarwne igiełki o *tt.* 111°. Bardzo łatwo rozpuszcza się w zimnej wodzie i alkoholu metylowym, natomiast nie rozpuszcza się w eterze.

Wytworzenie żywicy z hydroksymetylomocznika. Kilkogramowe próbki hydroksymetyłomocznika, roztartego dobrze w moździerzu z niewielkim dodatkiem urotropiny i bezwodnika ftalowego, ogrzewa się w probówkach w łaźni olejowej do temp. 130°.

Uwagi

1. Aldehyd mrówkowy działa tu prawdopodobnie w postaci uwodnionej, tj. jako hipotetyczny glikol metylenowy $HO{\cdot}CH_2{\cdot}OH$.

2. Zawartość aldehydu mrówkowego w formalinie, rzadko przewyższającą 38%, należy oznaczyć metodą podaną w uwadze *1* do prep. **292** alkohol o- i p-hydroksybenzylowy.

Metody otrzymywania

Hydroksymetylomocznik otrzymuje się z fenolu i formaliny [Einhorn, Ann. **361**, 131 (1908); Scheibler, Z. angew. Chem. **41**, 1305 (1928); Dixon, J. Chem. Soc. **113**, 246 (1913)].

136. KWAS N-FENYLOANTRANILOWY

Opracowała Z. Bańkowska

$$o\text{-}HOOC{\cdot}C_6H_4{\cdot}Cl + NH_2{\cdot}C_6H_5 + K_2CO_3 \xrightarrow{CuO} o\text{-}KOOC{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5 + KCl + CO_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas o-chlorobenzoesowy	23,5 g	Kolba kulista	750 ml
Anilina (patrz **184** i **185**)	89,4 g	Kolba kulista	250 ml
Węglan potasowy bezw.	23.5 g	Chłodnica powietrzna	
Tlenek miedziowy	0,58 g	Chłodnica zwrotna	
Węgiel aktywny	10 g	Chłodnica Liebiga	
Kwas solny stęż.	20 ml	Kolba ssawkowa	750 ml
Alkohol etylowy	140 ml	Lejek sitowy	
		Zestaw do destylacji z parą wodną	

W kolbie kulistej poj. 750 ml umieszcza się 23,5 g (0,15 mola) kwasu o-chlorobenzoesowego, 89,4 g (0,96 mola) aniliny, 23,5 g (0,17 mola) bezw. węglanu potasowego i 0,58 g tlenku miedziowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą powietrzną w ciągu 2 godz. Nadmiar aniliny usuwa się przez destylację z parą wodną, a pozostałość w kolbie ogrzewa z 10 g węgla aktywnego. Po odsączeniu węgla do przesączu zawierającego N-fenyloantranilan potasowy dodaje się mieszając rozc. kwasu solnego (1 : 2) do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Wytrąca się szarobiały osad kwasu N-fenyloantranilowego, który odsącza się na lejku sitowym i przemywa wodą. Produkt przekrystalizowuje się z rozc. alkoholu. W tym celu surowy kwas N-fenyloantranilowy rozpuszcza się w ok. 140 ml alkoholu i w temp. wrzenia dodaje się wody do wystąpienia pierwszego zmętnienia (ok. 28 ml).

Wydajność: 26—29,5 g (82—92% wyd. teor. w stosunku do kwasu o-chlorobenzoesowego).

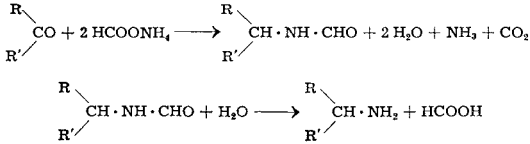
Produkt ma postać bezbarwnych kryształów o *tt.* 182°.

Metody otrzymywania

Kwas N-fenyloantranilowy otrzymuje się z aniliny i kwasu o-chlorobenzoesowego lub o-bromobenzoesowego wobec węglanu potasowego i miedzi [F. Ullmann, Ber. **36,** 2383 (1903); Ann. **355, 322** (1907)] z bromobenzenu i kwasu antranilowego wobec węglanu potasowego, miedzi lub soli miedziowych [I. Goldberg, Ber. **39,** 1691 (1906); J. Houben, W. Brassert, Ber. **39,** 3238 (1906); I. Goldberg, F. Ullmann, Chem. Zentr. **1906,** II, 931; Chem. Zentr. **1907,** II, 1465] oraz z aniliny i kwasu o-chlorobenzoesowego wobec węglanu potasowego i tlenku miedziowego [Org. Synth. Coll. Vol. **II,** 15 1946)].

XVIII B. REAKCJA LEUCKARTA

Opracował J. Woliński



Reakcja Leuckarta polega na przeprowadzeniu ketonów w odpowiednie aminy i stosuje się do ketonów nierozpuszczalnych w wodzie, których temp. wrzenia jest wyższa od 100°. Otrzymywane wydajności amin wahają się w granicach 40—90%.

Jako „odczynniki aminujące" stosowane są: mrówczan amonowy, formamid lub ich mieszanina.

Suchy mrówczan amonowy używany był w pierwszych próbach przeprowadzenia tej reakcji [R. Leuckart. Ber. **18**, 2341 (1885); **19**, 2128 (1886), **20**, 104 (1887); **22**, 1409, 1851 (1889)]; przy czym składniki ogrzewano w zatopionych rurach w temp. 180—230°.

Formamid użyty był po raz pierwszy do reakcji z acetofenonem [E. Ott. Ann. **488**, 193 (1931)]. Stosowanie bezw. formamidu nie jest wygodne z powodu zbyt wysokiej temperatury reakcji i zdolności węglanu amonowego do sublimacji. Najlepsze rezultaty w reakcji Leuckarta daje mieszanina formamidu i mrówczanu amonowego [A. W. Ingersoll, J. H. Brown, C. K. Kim, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1808 (1936)] często z dodatkiem 90-proc. kwasu mrówkowego [F. S. Crossley, W. F. More, J. Org. Chem. **9**, 529 (1944)].

Utrzymanie kwaśnego charakteru środowiska zwiększa działanie redukujące formamidu, pozwala na lepsze wykorzystanie amoniaku wydzielającego się podczas reakcji oraz zmniejsza możliwość ubocznych reakcji typu aldolowego dających produkty smoliste. Najczęściej stosowane stężenie substratów wynosi 1 mol ketonu, 4 lub 5 moli mrówczanu amonowego, albo formamidu. Nadmiar mrówczanu zapobiega dalszym reakcjom prowadzącym do otrzymania amin trzeciorzędowych.

W szeregu eksperymentów przeprowadzonych z acetofenonem otrzymano następujące wydajności aminy w zależności od molowego stężenia substratów [A. W. Ingersoll. l. c.]:

Wydajność (w %)	Stężenie
53	1 : 3
62	1 : 3,5
72	1 : 4
73	1 : 5

Podczas reakcji z benzofenonem zauważono katalizujące działanie chlorku magnezowego pozwalającego na znaczne powiększenie wydajności aminy [V. J. Webers, W. F. Bruce. J. Am. Chem. **70**, 1422 (1948)].

Reakcję Leuckarta, zależnie od natury ketonu i użytego odczynnika, prowadzi się w temp. 160—240°. Jeżeli użyty do reakcji keton ma temp. wrzenia niższą od wymienionej, nieodzowne jest użycie aparatury ciśnieniowej. Ketony o rozgałęzionym łańcuchu lub pierścieniowe ketony terpenowe, jak np. kamfora, menton, wymagają specjalnie ostrych warunków reakcji [O. Wallach. Ann. **269**, 347 (1892); **272**, 100 (1893)].

Czas reakcji waha się najczęściej w granicach 6—25 godz. [J. B. John, J. M. Burch. J. Am. Chem. Soc. **60**, 919 (1938)].

W reakcji Leuckarta nie stosuje się najczęściej żadnych rozpuszczalników, gdyż prawie wszystkie ketony tworzą ze stopionym mrówczanem amonowym roztwór jednofazowy, czasem jednak używa się nitrobenzenu jako rozpuszczalnika lub też w celu podniesienia temperatury wrzenia mieszaniny [A. W. Ingersoll, l. c.].

Hydrolizę podstawionego formamidu przejściowo powstającego w reakcji przeprowadzą się zwykle przez ogrzewanie go do wrzenia w ciągu 0,5—1,5 godz. ze 100—200 ml stęż. lub rozc. (1 : 1) kwasu solnego, licząc na 1 mol ketonu [A. Novelli, J. Am. Chem. Soc. **61**, 520 (1939)]. Po hydrolizie produkt chłodzi się, alkalizuje i ekstrahuje aminę za pomocą eteru lub benzenu.

Reakcja Leuckarta stosowana jest też często do otrzymania amin trzeciorzędowych. Używa się wtedy mrówczanu amonowego, formamidu lub N,N-dwualkiloformamidu i aldehydów [O. Wallach, Ann. **343**, 54 (1905); E. A. Weilmuenster, Ch. N. Jordon, J. Am. Chem. Soc. **67**, 415 1945)].

137. CHLOROWODOREK TRÓJMETYLOAMINY

Opracowali T. I. Rabek i Z. Wirpsza

$$NH_4Cl + 3\,H_2CO + 3\,HCOOH \longrightarrow (CH_3)_3N \cdot HCl + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

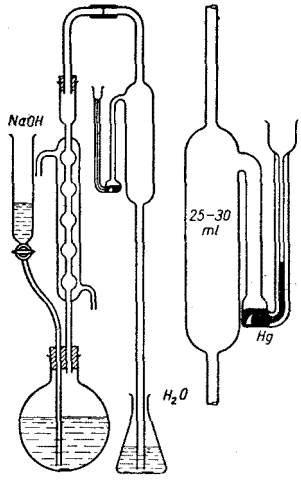
$$(CH_3)_3N \cdot HCl + NaOH \longrightarrow (CH_3)_3N + NaCl + H_2O$$

$$(CH_3)_3N + HCl \longrightarrow (CH_3)_3N \cdot HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek amonowy	53,5 g	Kolba kulista	2 l
Formalina 40-proc.	270 ml	Chłodnica zwrotna 6—10-kulkowa	

Kwas mrówkowy 80-proc. (292 ml)	346 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 30-proc.	400 g
Kwas solny ch. cz. 10-proc.	382 ml
Chłodnica Liebiga	
Kolba stożkowa	250 ml
Kolba kulista z szeroką szyją	2 l
Wkraplacz	100—200 ml
Chłodnica zwrotna 3—5-kulkowa	
Pipeta (wentyl zwrotny) (patrz rys. 167)	

Do kolby kulistej poj. 2 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną 6—10-kulkową, wlewa się 108 g (270 ml, 3,6 mola CH_2) formaliny 40-proc. i 346 g (292 ml, 6 moli) 80-proc. kwasu mrówkowego, następnie wsypuje się 53,5 g (1 mol) sproszkowanego chlorku amonowego. Sól rozpuszcza się z silnym oziębieniem roztworu. Roztwór ogrzewa się lekko na siatce z azbestem aż do zaobserwowania wydzielania się dwutlenku węgla. Od tej chwili ogrzewanie należy prowadzić ostrożnie, gdyż reakcja może przebiegać zbyt gwałtownie i na skutek pienienia się masa może być wyrzucona z kolby. W razie potrzeby można zmniejszyć szybkość reakcji przez chłodzenie kolby. Reakcja zachodzi spokojnie, jeżeli odpowiednio reguluje się ogrzewanie lub chłodzenie obserwując wydzielanie się pęcherzyków dwutlenku węgla. Gdy ustanie pierwsza dość gwałtowna reakcja, ogrzewa się ciecz przez 4—5 godz. do lekkiego wrzenia.



Rys. 167.

Po upływie tego czasu ciecz się ochładza, po czym zamienia się chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i oddestylowuje większość niezmienionego kwasu mrówkowego zbierając 200—300 ml destylatu.

Kwas mrówkowy można nawet oddestylować całkowicie prowadząc destylację tak długo, aż spływające z chłodnicy krople będą obojętne wobec papierka kongo. W razie potrzeby do kolby należy dolewać wody, aby ogólna pojemność cieczy nie była mniejsza niż 250—300 ml.

Pozostały po destylacji roztwór przelewa się następnie do kolby kulistej z szeroką szyją poj. 2 l (*1*), zaopatrzonej we wkraplacz pojemności 100—200 ml z rurką odpływową (dochodzącą do dna kolby) i chłodnicę zwrotną połączoną przez pipetę z urządzeniem do pochłaniania trójmetyloaminy (rys. 167). Resztki cieczy wypłukuje się niewielką ilością wody. Ciecz

ogrzewa się do wrzenia. Następnie wkrapla się powoli 300 ml 30-proc. roztworu NaOH. Para wodna destylująca z gazową trójmetyloaminą prawie całkowicie skrapla się w chłodnicy zwrotnej, a amina pochłania się w odbieralniku zawierającym 382 ml ch. cz. 10-proc. kwasu solnego. Koniec rurki doprowadzający gazową aminę musi być zanurzony w kwasie solnym. Wentyl bezpieczeństwa podany na rys. 167 zabezpiecza przed przedostaniem się kwasu do kolby destylacyjnej w razie przypadkowego zmniejszenia się szybkości destylacji. W razie spadku ciśnienia do kolby wchodzi powietrze. Destylację aminy należy prowadzić dość szybko w ciągu co najmniej 2 godz. Pod koniec tego okresu czasu czerwonym papierkiem lakmusowym sprawdza się czy amina została całkowicie oddestylowana. Jeśli papierek pod wpływem destylatu nie zmienia barwy, świadczy to o całkowitym oddestylowaniu aminy.

Otrzymany roztwór chlorowodorku trójmetyloaminy w nadmiarze kwasu solnego (0,1 mola) odparowuje się na łaźni wodnej aż do krystalizacji i prawie suchego wyglądu pozostałego bezbarwnego produktu. Produkt ten suszy się następnie w suszarce o temp. 115° w ciągu kilkunastu (10—15) minut i przechowuje w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Otrzymuje się chlorowodorek trójmetyloaminy o czystości powyżej 99% (2).

Wydajność: 100% wyd. teor. w stosunku do chlorku amonowego.

Uwagi

1. Aparatura do oddestylowania trójmetyloaminy powinna być bardzo szczelna, aby uniknąć strat produktu. Korki powinny być z dobrego gatunku gumy.

2. Chlorowodorek trójmetyloaminy w wyższej temperaturze jest nieco lotny, dlatego dłuższe ogrzewanie w suszarce powoduje straty produktu. Preparat jest bardzo higroskopijny i z tego względu należy go przechowywać w słoiku szczelnie zamkniętym. Całkowite wysuszenie produktu jest bardzo trudne i kłopotliwe. Do dalszej przeróbki trójmetyloaminy podany powyżej stopień czystości jest wystarczający.

Metody otrzymywania

Powyższa metoda otrzymywania trójmetyloaminy jest przeróbką metody zastosowanej po raz pierwszy przez Sommeleta i Ferranda [Bull. soc. chim. [4] 35, 446 (1924)] i badanej bliżej przez Clarke'a i in. [J. Am. Chem. Soc. 55, 4571 (1935)].

Trójmetyloaminę można również otrzymać z chlorku amonowego, który ogrzewa się na sucho z paraformaldehydem. Metodą tą można otrzymać trójmetyloaminę z dobrą wydajnością, jest ona jednak mniej wygodna w pracy i wymaga trudniej dostępnego paraformaldehydu

[R. Adams, B. K. Brown, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 514. Schmitz, pat. niem. 270260].

Trójmetyloaminę można także otrzymać przez działanie aldehydu mrówkowego na chlorek amonowy pod ciśnieniem [Koeppen, Ber. **38**, 882 1905; Brochet i Cambier, Bull. soc. chim. [3] **13**, 536 (1895)] oraz z alkoholu metylowego i amoniaku w obecności katalizatora [Brown, Reid, J. Phys. Chem. **28**, 1067 (1924)].

138. 1-FENYLO-2-AMINOPROPAN

Opracował J. Woliński

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,HCOONH_4 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot CHO}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3 + 2H_2O + NH_3 + CO_2$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot CHO}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3 + H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3 + HCOOH$$

Odczynniki		**Aparatura**	
Mrówczan amonowy	250 g	Kolba Claisena z deflegmatorem Vigreux	500 ml
Metylobenzyloketon	160 g	Chłodnica Liebiga	
Benzen	200 ml	Rozdzielacz	500 ml
Kwas solny stęż.	150 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	150 g	Kolba kulista z długą szyją	1 l
		Kolba destylacyjna	200 ml
		Zestaw do destylacji z parą wodną	
		Kolby stożkowe	

W kolbie Claisena poj. 500 ml z deflegmatorem Vigreux i termometrem zamiast kapilary, sięgającym do dna kolby, umieszcza się 250 g (4 mole) mrówczanu amonowego i 160 g (1,2 mola) metylobenzyloketonu.

Mieszaninę ogrzewa się ostrożnie aż do utworzenia dwu warstw i zaczyna powoli destylować. W temp. ok. 150° mieszanina staje się jednorodna i zaczyna się pienić. Destyluje przy tym woda, amoniak i niewielkie ilości ketonu. Z chwilą gdy temperatura cieczy podniesie się do 185° przerywa się ogrzewanie, z destylatu oddziela keton i zawraca go do kolby reakcyjnej. To pierwsze stadium reakcji trwa zwykle ok. 4 godz. Następnie aparaturę przemontowuje się przechylając kolbę w ten sposób, żeby chłodnica wznosiła się pod pewnym kątem do góry i spełniała rolę chłodnicy zwrotnej. Masę reakcyjną utrzymuje się teraz przez 3 godz. w temp. 180—185°, chłodzi i po wytrząśnięciu z 200 ml wody oddziela surową pochodną formamidu, a warstwę wodną ekstrahuje się 60 ml benzenu. Oddzielony olej połączony z ekstraktem hydrolizuje się 150 ml stęż. kwasu solnego ogrzewając pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu

1 godz. Benzen oddestylowuje się, a pozostałość ogrzewa jeszcze 30 min. Roztwór po ostygnięciu ekstrahuje się 2 razy po 25 ml benzenu w celu oddzielenia niezmienionego ketonu.

Kwaśny roztwór przenosi się do kolby kulistej poj. 1 l, przystosowanej do destylacji z parą wodną, dodaje powoli roztwór 125 g wodorotlenku sodowego w 250 ml wody i destyluje aminę z parą wodną. Aminę oddziela się, warstwę wodną ekstrahuje benzenem, wyciąg benzenowy łączy z aminą, suszy wodorotlenkiem sodowym i po odpędzeniu benzenu destyluje aminę. Wrze ona w temp. 202—203°. Przedgon i oddestylowany benzen wytrząsa się z kwasem solnym i kwaśny roztwór przerabia znów w podany wyżej sposób.

Wydajność sumaryczna: 81—94,5 g (60—70% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

1-Fenylo-2-aminopropan można otrzymać metodą Hofmanna z kwasu fenylooctowego [E. H. Woodruft, T. W. Conger, J. Am. Chem. Soc. **60**, 465 (1938); J. S. Buck, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3661 (1932)], z metylobenzyloketonu i mrówczanu amonowego [B. R. Bobranskij, V. Drabik, Ż. prikł. Chim. **14**, 410 (1941)] lub z formamidu [O. Magidson, G. A. Garkusza, Ż. obszcz. Chim. **11**, 339 (1941)].

XIX. REAKCJA WURTZA I FITTIGA-TOLLENSA

Opracował J. Sawlewicz

W 1855 r. A. Wurtz [Ann. **96**, 364 (1855)] podał sposób syntezy węglowodorów alifatycznych polegający na działaniu sodu na chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych. R. Fittig i B. Tollens [Ann. **121**, 363 (1862); **131**, 201, 304 (1864)] zastosowali ten sposób do syntezy węglowodorów aromatycznych i alifatyczno-aromatycznych. Metodą tą można syntetyzować węglowodory zarówno nasycone, jak i nienasycone. Zamiast sodu można używać innych metali, jak np. potas, stop sodu i potasu 1:2, lit, amalgamaty, arsen, glin, miedź, nikiel, srebro. Najlepiej jednak do tego celu nadaje się sód, który może być stosowany w postaci proszku, drutu lub wiórków.

Nadmiar użytego metalu waha się w granicach od 10 do 300% ilości potrzebnej teoretycznie.

Jako rozpuszczalniki stosuje się do tej reakcji eter etylowy, butylowy, benzen, toluen i ksylen w ilości 2—3-krotnej w stosunku do objętości pochodnej chlorowcowej. Często zdarza się, że bez rozpuszczalnika reakcja nie zachodzi. Jako katalizatory stosuje się octan etylu [Norris, Green, J. Am. Chem. Soc. **26**, 313 (1901)] i acetonitryl [A. Michael, Ber. **34**, 4036 (1901)]. Stwierdzono, że szybkość reakcji przyśpieszają również etery.

Reakcja między sodem a halogenkami alkilowymi przebiega w ten sposób, że początkowo tworzą się produkty pośrednie — sodoalkile, które następnie reagują z drugą cząsteczką chlorowcopochodnej dając węglowodór.

$$R \cdot X + 2\,Na \longrightarrow R \cdot Na + NaX$$
$$R \cdot Na + R \cdot X \longrightarrow R \cdot R + NaX$$

Podczas syntezy węglowodorów alifatycznych powstają węglowodory nienasycone szeregu etylenowego jako produkty uboczne.

W przypadku syntezy węglowodorów niesymetrycznych otrzymuje się również dwa symetryczne produkty reakcji

$$R \cdot X + R' \cdot X + 2\,Na \longrightarrow R \cdot R' + 2\,NaX$$
$$R \cdot X + R \cdot X + 2\,Na \longrightarrow R \cdot R + 2\,NaX$$
$$R' \cdot X + R' \cdot X + 2\,Na \longrightarrow R' \cdot R' + 2\,NaX$$

R, R′ — rodniki alifatyczne lub aromatyczne.

Reakcja zachodzi najłatwiej z jodkami, trudniej z bromkami, a jeszcze trudniej z chlorkami [A. A. Morton, J. B. Davidson, H. A. Nevey, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2240 (1940)].

Tą metodą udało się otrzymać węglowodory zawierające do 70 atomów węgla w cząsteczce.

Reakcję Wurtza i Fittiga-Tollensa przeprowadza się zazwyczaj w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapniowym, z mieszadłem mechanicznym i wkraplaczem. W kolbie umieszcza się sód oraz rozpuszczalnik i wkrapla powoli chlorowcopochodną (lub mieszaninę chlorowcopochodnych w przypadku syntezy węglowodorów niesymetrycznych), która może być rozcieńczona rozpuszczalnikiem. Całość miesza się energicznie. Jeżeli reakcja nie zachodzi, można dodać trochę octanu etylu. Tworzy się ester acetylooctowy i powierzchnia sodu ulega oczyszczeniu, co sprzyja zapoczątkowaniu właściwej reakcji. Wkraplanie halogenku należy tak uregulować, aby reakcja przebiegała równomiernie bez przerwy. W przypadku zatrzymania się reakcji można ogrzać mieszaninę stosując płytkę elektryczną lub łaźnię olejową (ze względu na obecność sodu unikamy łaźni wodnej). W czasie reakcji sód pokrywa się szaroniebieskawym nalotem. Po wkropleniu całej ilości pochodnej chlorowcowej mieszaninę ogrzewa się jeszcze w ciągu pewnego czasu. Produkty reakcji można oddzielić przez zwykłą destylację.

Często stosuje się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. W razie otrzymywania węglowodorów o wysokiej temperaturze wrzenia należy przed destylacją usunąć resztki sodu za pomocą alkoholu i przemyć wodą w celu rozpuszczenia osadu soli nieorganicznych utrudniających destylację. Po osuszeniu produkt poddaje się destylacji frakcyjnej znad niewielkiej ilości sodu w celu usunięcia resztek chlorowca.

Synteza metodą Wurtza i Fittiga-Tollensa wymaga zachowania następujących warunków [K. Ziegler, H. Weber, H G Gellert, Ber. 75, 1715 (1942)].

1. Użyte rozpuszczalniki muszą być suche.

2. Jeżeli reakcja od razu nie zachodzi, należy zaczekać nie ogrzewając, gdyż po jej zapoczątkowaniu reakcja może przebiec wybuchowo.

3. Reakcję należy prowadzić stosując energiczne mieszanie w celu usunięcia nalotu z metalu.

4. Metal musi być użyty w nadmiarze i możliwie dobrze rozdrobniony.

5. Należy utrzymać możliwie niską temperaturę podczas reakcji, gdyż wpływa to korzystnie na wydajność.

6. W celu dokończenia syntezy mieszaninę ogrzewa się w ciągu pewnego czasu.

139. 1,2-DWUFENYLOETAN
(dwubenzyl)

Opracowała St. Janiszewska-Brożkowa

$$2\,C_6H_5\cdot CH_2Cl + 2\,Na \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + 2\,NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek benzylu (patrz 5 i 6)	50 g	Kolba kulista	100 ml
Sód	12 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy		Rurka z $CaCl_2$	
		Nasadka destylacyjna	
		Krótka chłodnica powietrzna	
		Odbieralnik	50 ml
		Łaźnia olejowa	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z $CaCl_2$, umieszcza się 50 g (0,39 mola) chlorku benzylu i 12 g (0,5 mola) sodu, pokrojonego w duże kawałki (*1*). Kolbę ogrzewa się na łaźni olejowej w temp. 160—180° (*2*) w ciągu 4 godz. Następnie z tej samej kolby połączonej z chłodnicą powietrzną oddestylowuje się produkt reakcji ogrzewając kolbę bezpośrednio silnym płomieniem; odbieralnik należy osłonić płytką azbestową, aby zabezpieczyć łatwo palny destylat przed zapaleniem się. Oddestylowany znad sodu surowy dwufenyloetan oczyszcza się przez ponowną destylację zbierając frakcję o *tw.* 273—276°. Dwufenyloetan krzepnie tworząc bezbarwne kryształy, po przekrystalizowaniu z alkoholu topi się w temp. 52°.

Wydajność: 10 g czystego produktu (33% wyd. teor.).

Uwagi

1. Sód daje się w dużych kawałkach, aby reakcja nie przebiegała zbyt gwałtownie.

2. Jest to temperatura wrzenia chlorku benzylu *(tw.* 179°).

Metody otrzymywania

Dwufenyloetan otrzymuje się w wyniku syntezy Fittiga z chlorku benzylu i sodu [A. J. Comey, Ber. 23, 1115 (1890)], z chlorku benzylu wobec miedzi [Onufrowicz, Ber. 17, 837 (1884)], przez działanie sodu na bromek benzylidenu w temp. 180° [Michaelson i Lippmann, Compt. rend. 60, 722 (1865)] oraz z benzoiny przez redukcję wodorem w obecności niklu [Ipatiew, Ż. russ. fiz. chim. 38, 86 (1906)].

XX. REAKCJA WYMIANY GRUPY OH NA CHLOROWIEC

Opracował J. Woliński

WYMIANA GRUPY OH W ALKOHOLACH

Odczynnikami stosowanymi do zastąpienia grupy wodorotlenowej w alkoholach przez chlorowiec są chlorowcowodory (HCl, HBr, HJ), chlorki fosforu (PCl_3, $POCl_3$, PCl_5) i analogiczne bromki lub jodki oraz chlorek tionylu

Do otrzymywania chlorków z alkoholi najczęściej używa się suchego chlorowodoru otrzymanego przez wkraplanie kwasu siarkowego do stęż. kwasu solnego albo przez działanie stęż. kwasem siarkowym na chlorek sodowy lub amonowy.

Ponieważ w czasie reakcji powstaje woda, należy ją wiązać, aby przesunąć równowagę na prawą stronę równania: $R—OH + HCl \rightleftarrows R—Cl + H_2O$. Jako środki wiążące wodę stosuje się chlorek cynkowy, siarczan sodowy [J. F. Norris, J. Am. Chem. Soc. **46**, 753 (1924)] lub chlorek wapniowy [pat. niem. 280 740 (1915)].

Reakcja między alkoholem a kwasem chlorowcowodorowym, jako odwracalna, nigdy nie zachodzi ilościowo. Mieszanina poreakcyjna zawsze zawiera chlorowcoalkan obok alkoholu. Destylacja takich mieszanin nie zawsze prowadzi do oczyszczenia chlorowcoalkanów, ponieważ tworzą one z alkoholami mieszaniny azeotropowe. Można je rozdzielić przez ostrożne traktowanie stęż. kwasem siarkowym.

Jeżeli do alkoholu dodać pewną ilość stopionego chlorku cynkowego, to rozpuszczalność chlorowodoru w mieszaninie reakcyjnej wzrasta i wraz z nią wzrasta wydajność reakcji.

W niektórych przypadkach wprowadzenie chloru przebiega nadzwyczaj łatwo, wystarcza bowiem wysycenie alkoholu na zimno chlorowodorem [J. Schramm, Monatsh. **9**, 619 (1888)]. Najczęściej jednak reakcję trzeba prowadzić przez czas dłuższy w temperaturze podwyższonej, a czasem nawet stosować zwiększone ciśnienie [H. Malbot, Bull. soc. chim. [3] **2**, 136 (1889)].

Najłatwiej (nawet bez środków wiążących wodę) reagują alkohole trzeciorzędowe, najtrudniej pierwszorzędowe. Alkohole wielowodorotlenowe reagują na ogół łatwo, czasem stosuje się katalizatory przyśpieszające reakcję, jak kwas octowy lub fosforowy [Org. Synth. Coll. Vol. I, 292 (1946); pat. niem. 229872 (1911)].

Zastąpienie grupy wodorotlenowej bromem przebiega analogicznie, lecz o wiele łatwiej niż wprowadzenie chloru. Bromowodór otrzymuje się

przez działanie bromem na dwutlenek siarki [A. Scott, J. Chem. Soc. **77**, 648 (1900)] lub przez katalityczne uwodornianie bromu [L. Claisen, O. Eisleb, Ann. **401**, 28 (1913)].

Gazowy bromowodór reaguje często z alkoholami trzeciorzędowymi w ten sposób, że nie tworzą się bromopochodne, lecz wskutek oderwania cząsteczki wody powstają węglowodory nienasycone [P. Ramert, Compt. rend. **179**, 634 (1924)].

Bromowodór wywiązuje się często od razu w mieszaninie reagującej z bromku potasowego i kwasu siarkowego [F. E. Weston, J. Chem. Soc. **107**, 1489 (1915)] lub też z bromu i naftalenu [F. Taboury, Bull. soc. chim. [4] **9**, 124 (1911)].

Metoda otrzymywania bromowodoru in statu nascendi bezpośrednio w mieszaninie reagującej polega na tym, że do mieszaniny odpowiedniego alkoholu, np metylowego, etylowego, propylowego lub izopropylowego, wprowadza się naftalen (1 mol na 3 mole alkoholu) i do mieszaniny wkrapla się nadmiar bromu. Ogrzewa się przy tym do temperatury umożliwiającej oddestylowanie powstającego bromku alkilowego.

W laboratorium wytwarza się najczęściej bromki alkilowe, np. bromek etylu. W przypadku alkoholi do C_4 włącznie stosuje się dawniejszą metodę otrzymywania tych związków, polegającą na reakcji odpowiedniego alkoholu z kwasem siarkowym i bromkiem potasowca, przy czym bromowodór działa in statu nascendi.

Ogólne zastosowanie znalazła metoda wytwarzania bromków alkilowych w reakcji alkoholi z mieszaniną stęż. kwasu siarkowego i stęż. wodnego roztworu HBr o stałej temperaturze wrzenia. Mieszaninę 3 cz. 48-proc. HBr, 1 cz. stęż. H_2SO_4 oraz alkoholu użytego w takiej ilości, aby HBr znajdował się w nadmiarze 1,25 mola, ogrzewa się do wrzenia w ciągu kilku godzin. Następuje rozwarstwienie. Bromki alkilowe, pierwsze człony szeregu homologicznego, łatwo można oddestylować, bromki cięższe po dodaniu wody oddziela się w rozdzielaczu (warstwa dolna). W razie utworzenia się w rozdzielaczu emulsji (nie zawsze) należy całość przesączyć pod zmniejszonym ciśnieniem przez lejek sitowy do kolby ssawkowej.

Alkohole trzeciorzędowe reagują ze stężonymi wodnymi roztworami kwasów chlorowcowodorowych bardzo szybko, natychmiast po zmieszaniu kwasu z alkoholem — w zwykłej temperaturze. Wszystkie trzeciorzędowe halogenki alkilowe odznaczają się wrażliwością na działanie wysokiej temperatury oraz wody (hydrolizują już w zimnej wodzie). Nieco trwalsze od nich są halogenki drugorzędowe, lecz rozkładają się wobec węglanów potasowcowych. Fakty te należy uwzględnić podczas oczyszczania takich związków.

Wyjątkowo łatwo reagują alkohole z jodowodorem lub stęż. wodnym roztworem jodowodoru, należy jednak unikać ogrzewania z powodu redu-

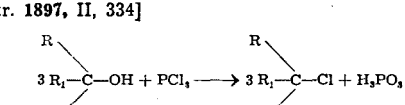
kującego działania jodowodoru (np. z gliceryny w tych warunkach powstaje jodek izopropylu). Jodowodór stosuje się najczęściej do otrzymywania jodków z alkoholi wyższych z tego powodu, że reaguje on najłatwiej i nie zachodzi przy tym uboczna reakcja tworzenia się węglowodorów nienasyconych. Z tych samych powodów nie stosuje się jodowodoru do otrzymywania jodków drugo- i trzeciorzędowych [W. Möslinger, Ann. **185**, 55 (1877); A. Butlerow, Ann. **144**, 5 (1867)].

Jodowodór otrzymuje się najczęściej działając jodem na zwilżony wodą czerwony fosfór [L. Meyer, Ber. **20**, 3381 (1887)].

Zastosowanie trójchlorku fosforu do wymiany grupy wodorotlenowej na chlor ogranicza się do alkoholi trzeciorzędowych i fenoli, gdyż z alkoholami pierwszorzędowymi PCl_3 daje chlorki kwasów alkilofosforowych, a alkohole drugorzędowe odwadnia do odpowiednich węglowodorów nienasyconych

$$PCl_3 + R{-}CH_2OH \longrightarrow HCl + Cl_2P{-}OCH_2R$$
$$PCl_3 + 3\,R{-}CHOH{-}CH_2{-}R_1 \longrightarrow 3\,R{-}CH{=}CH{-}R_1 + 3\,HCl + H_3PO_3$$

Alkohole trzeciorzędowe reagując z PCl_3 dają prawie ilościowo odpowiednie chlorki [N. Menschutkin, Ann. **139**, 343 (1866); P. Jaroschenko, Chem. Zentr. **1897**, II, 334]



Z fenolami reakcja przebiega analogicznie, lecz znacznie trudniej. Warunki reakcji są bardzo różnorodne. Zwykle wystarcza dodanie trójchlorku fosforu do alkoholu i oddestylowanie wytworzonego chlorku; reakcje z fenolami wymagają przeważnie wielogodzinnego ogrzewania składników [W. Autenrieth, Ber. **41**, 146 (1908); G. Darzens, Compt. rend. **148**, 787 (1909)].

Bromki otrzymuje się bez trudności z wydajnością na ogół lepszą niż chlorki działając na alkohole trójbromkiem fosforu. Jako rozpuszczalników używa się węglowodorów, eteru, chloroformu, czasem dodaje się niewielką ilość pirydyny w celu związania wydzielającego się w reakcji bromowodoru [N. Mienszutkin, Ż. fiz. chim .obszcz. **31**, 43 (1899); A. Kirrmann, Bull. soc. chim. [4] **39**, 698 (1926); J. E. Zanetti, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1065 (1927)].

Najprostszym i najdogodniejszym sposobem otrzymywania bromków jest działanie na alkohole mieszaniny bromu i czerwonego fosforu. Trójbromek fosforu wytwarza się podczas reakcji, którą prowadzi się przeważnie bez rozpuszczalników lub też w środowisku eteru, chloroformu albo czterochlorku węgla. Kilkugodzinne ogrzewanie jest zwykle wystar-

czające [P. Walden, Ber. 28, 1292 (1895); G. Darzens, W. Berger, Compt. rend. 148, 787 (1909)].

Do otrzymywania jodopochodnych nie stosuje się zazwyczaj gotowego trójjodku fosforu, lecz mieszaninę jodu i czerwonego lub żółtego fosforu. Fosfór miesza się z alkoholem i dodaje powoli starannie rozdrobniony jod. Jako rozpuszczalnika używa się eteru, zwykle jednak nadmiar alkoholu użyty do reakcji działa jednocześnie jako rozpuszczalnik [J. E. Zanetti, J. Am. Chem. Soc. 49, 1061 (1927); C. Hell, C. Hägele, Ber. 22, 503 (1889)]. Dużym ułatwieniem w otrzymywaniu jodopochodnych jest stosowanie pewnego rodzaju ekstraktora, w którym jod z gilzy wymywany jest przez wrzący alkohol i w ten sposób dodawany powoli do naczynia z fosforem, w którym zachodzi reakcja [R. Adams, V. Voorhees, J. Am. Chem Soc. 41, 789 (1919); M. T. Bogert, E. M. Slocum, J. Am. Chem. Soc. 46, 763 (1924)]. Zastosowanie tej metody do jodowania alkoholi wielowodorotlenowych prowadzi do zamiany na jod jednej tylko, zwykle drugorzędowej, grupy OH. Pozostałe grupy wodorotlenowe ulegają redukcji lub też ich kosztem powstaje podwójne wiązanie z wydzieleniem cząsteczki wody. W ten sposób z gliceryny otrzymuje się jodek izopropylu lub jodek allilu, z mannitu 2-jodoheksan [W. Markownikow, Ann, 138, 364 (1866); A. Michael, R. N. Hartmann, Ber. 40, 142 (1907)].

Tlenochlorek fosforu używany jest zazwyczaj do otrzymywania chlorowcokwasów z hydroksykwasów dzięki temu, że nie reaguje on z grupą COOH i nie daje chlorków kwasowych [B. Rügheimer, R. Hoffmann, Ber. 17, 739 (1884); A. Bistrzycki, C. Herbst, Ber. 36, 145 (1903)]. Reakcja z tlenochlorkiem fosforu nie prowadzi do wytworzenia lotnych związków nieorganicznych, toteż produkt daje się łatwo oddestylować z mieszaniny poreakcyjnej.

Najbardziej uniwersalnym środkiem służącym do otrzymywania chlorowcopochodnych z alkoholi (bez względu na ich rzędowość) i z fenoli jest pięciochlorek fosforu. Reakcje z PCl_5 prowadzi się zawsze w temperaturze podwyższonej, jako rozpuszczalników używa się chlorku acetylu, chloroformu, benzenu lub eteru naftowego [A. Baeyer, Ber. 12, 456 (1879); O. Wallach, Ann. 263, 148 (1891); A. Berkenheim, Ber. 25, 686 (1892); R. Geigy, W. Königs, Ber 18, 2402 (1885)].

W celu stałego doprowadzania niewielkich ilości PCl_5 umieszcza się go niekiedy w gilzie aparatu ekstrakcyjnego, skąd wymywany jest powoli wrzącym alkoholem [H. Staudinger, Ber. 41, 3558 (1909)].

Pięciochlorek fosforu reaguje łatwo z alkoholami wszystkich rzędów jak również z fenolami [H. Speyer, H. Rosenfeld, Ber. 58, 1113 (1925); O. Fischer, E. Diepolder, J. prakt. Chem. [2] 109, 59 (1924)].

Zastosowanie preparatywne pięciobromku fosforu jest dużo mniejsze. Rozpuszczalniki i sposób prowadzenia reakcji są identyczne jak dla

otrzymywania chlorowcopochodnych [P. Walden, Ber. **28**, 1291 (1895); A. Werner, Ber. **39**, 1286 (1906)].

Szczególnie dogodnym w użyciu odczynnikiem jest chlorek tionylu nie tylko dlatego, że reaguje bardzo łatwo z alkoholami i fenolami dając odpowiednie chlorki, lecz również z tego powodu, że uboczne produkty reakcji są gazowe, co niezmiernie upraszcza wyodrębnienie i oczyszczenie otrzymanego chlorku

$$(R)_3C{-}OH + SOCl_2 \longrightarrow SO_2 + HCl + (R)_3CCl$$

Zastosowanie chlorku tionylu nie jest jednak tak uniwersalne jak pięciochlorku fosforu, gdyż reagując z alkoholami pierwszo- i drugorzędowymi daje on na skutek reakcji wtórnej estry kwasu siarkawego [A. McKenzie, Th. M. A. Tudhope, J. Biol. Chem. **62**, 551 (1924); J. F. Norris, R. Thomas, Ber. **43**, 2940 (1910)].

W celu otrzymania chlorowcopochodnych przez działanie $SOCl_2$ na alkohole pierwszo- i drugorzędowe miesza się je z równoważną ilością trzeciorzędowej zasady, np. dwumetyloaniliny lub pirydyny, dodaje powoli chlorku tionylu i następnie ogrzewa. W czasie ogrzewania wydziela się SO_2, oddestylowuje powstały chlorek, a pozostałość stanowi chlorowodorek zasady [B. Helferich, Ber. **54**, 1082 (1921)]

$$R{-}OH + SOCl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow R{-}Cl + SO_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

WYMIANA GRUPY OH W KWASACH

Chlorki kwasowe otrzymuje się przez działanie na kwasy trójchlorkiem, tlenochlorkiem i pięciochlorkiem fosforu, jak również chlorkiem tionylu.

Wybór odczynnika uzależniony jest od wielu czynników, najczęściej decyduje sposób oddzielenia chlorku od powstających ubocznie związków nieorganicznych. Pod tym względem najdogodniejszy w użyciu jest chlorek tionylu dający tylko gazowe produkty uboczne (SO_2 i HCl).

Stosując trójchlorek fosforu ogrzewa się kwas z niewielkim nadmiarem odczynnika, a następnie oddestylowuje chlorek kwasowy. Jako rozpuszczalników używa się często eteru naftowego, siarczku węgla lub benzenu [Org. Synth. Coll. Vol. II, 156, 169, 569 (1946)].

$$3\,RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3\,RCOCl + H_3PO_3$$

Tlenochlorek fosforu reaguje z solami kwasów. Działanie jego jest jednak dużo słabsze, dlatego ma o wiele bardziej ograniczone zastosowanie.

Pięciochlorek fosforu jest odczynnikiem działającym bardzo energicznie

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

Mieszaninę kwasu i odczynnika ogrzewa się zwykle na łaźni wodnej aż do momentu, gdy przestanie wydzielać się chlorowodór. Następnie oddestylowuje się tlenochlorek fosforu, a wytworzony chlorek kwasowy

oczyszcza się przez destylację lub krystalizację [Org. Synth. Coll, Vol. I, 394 (1946)].

Jako rozpuszczalników używa się chloroformu, benzenu, eteru naftowego, tlenochlorku fosforu, czterochlorku węgla. W czterochlorku węgla pięciochlorek fosforu rozpuszcza się dość dobrze, można go więc używać do uwolnienia nierozpuszczalnych w nim chlorków kwasowych od nadmiaru PCl_5.

Do otrzymywania chlorków aminokwasów jako rozpuszczalnika używa się chlorku acetylu. Ponieważ reakcja prowadzi do chlorowodorków chlorków aminokwasów nadzwyczaj wrażliwych na działanie wody, reakcję przeprowadza się więc w zamkniętych naczyniach [E. Fischer, Ber. **38**, 606 (1905)].

Chlorek tionylu reaguje zarówno z kwasami jak i z bezwodnikami dając chlorki kwasowe.

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl;$$

$$\begin{matrix} ROC \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ ROC \end{matrix} + SOCl_2 \longrightarrow 2\,RCOCl + SO_2$$

Technika otrzymywania chlorków kwasowych za pomocą chlorku tionylu jest nadzwyczaj prosta: mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej aż przestaną wydzielać się gazy, następnie pozostałość destyluje się lub krystalizuje. Jako rozpuszczalników używa się nadmiaru chlorku tionylu, benzenu, eteru naftowego, siarczku węgla lub chlorku acetylu [Org. Synth. Coll. Vol. I, 12, 147 (1946)].

Techniczny chlorek tionylu zawiera zanieczyszczenia, które powodują groźne wybuchy, dlatego też przed reakcją należy go koniecznie przedestylować [K. Auwers, C. Risse, Ber. **64**, 2220 (1931)].

Niska temperatura wrzenia chlorku tionylu (78,8°) ogranicza w pewnym stopniu jego zastosowanie. Niewielki dodatek chlorku cynkowego, działający katalitycznie, umożliwia otrzymywanie chlorków kwasowych z dobrą wydajnością nawet w tak niskiej temperaturze [H. Meyer, Monatsh. **22**, 437 (1901); P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc. **59**, 206 (1937)].

W niektórych przypadkach do otrzymywania chlorków kwasowych stosuje się reakcję podwójnej wymiany z chlorkami ftalilu lub benzylidynu. Wydajności tych reakcji są prawie ilościowe [P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc. **59**, 208 (1937)].

Bromki kwasowe otrzymuje się w analogiczny sposób, tj. za pomocą trójbromku fosforu i bromku tionylu lub też przez działanie bromowodorem na chlorki kwasowe [H. Staudinger, E. Anthes, Ber. **46**, 1431 (1913)].

Jodki kwasowe otrzymuje się przez działanie na kwasy mieszaniną jodu i fosforu; można również działając jodkiem wapniowym na chlorki kwasowe wymienić chlor na jod [H. Spindler, Ann. **231**, 272 (1885)].

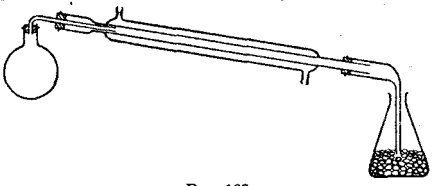
140. BROMEK ETYLU

Opracowała J. Delesówna

$$KBr + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HBr$$
$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Bromek potasowy	119 g	Kolba kulista	1 l
Alkohol etylowy	110 g	Rozdzielacz	250 ml
Kwas siarkowy (d = 1,84)	280 g	Wkraplacz	100 ml
Kwaśny węglan sodowy		Przedłużacz do chłodnicy	
Chlorek wapniowy bezw.		Przedłużacz z bocznikiem	
		Kolba destylacyjna	150 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Kolby stożkowe	
		Łaźnia piaskowa	

W kolbie kulistej poj. 1 l miesza się 260 g stęż. kwasu siarkowego ze 110 g (2,3 mola) alkoholu etylowego. Ciepłą mieszaninę oziębia się bieżącą wodą, dodaje 80 g wody z lodem, a następnie wprowadza do kolby 119 g (1 mol) sproszkowanego bromku potasowego. Kolbę łączy się z chłodnicą Liebiga za pomocą zgiętej rurki i podgrzewa szybko mieszaninę reakcyjną na łaźni piaskowej. Wkrótce zaczyna destylować bromek etylu. Temperatura wrzenia bromku etylu jest bardzo niska (38—39°); w związku z tym należy stosować bardzo długą chłodnicę i przepuszczać przez nią silny strumień wody. Na koniec chłodnicy nakłada się przedłużacz, a odbieralnik ustawia w ten sposób, aby rurka przedłużacza była zanurzona w mieszaninie wody z lodem, którą wlewa się do odbieralnika przed rozpoczęciem destylacji (rys. 168). W ten sposób bromek etylu zbiera się pod warstwą wody z lodem. Reakcję prowadzi się tak długo, aż z chłodnicy przestanie spływać ciężki, nierozpuszczalny w wodzie bromek etylu. Destylat wraz z woda przelewa się do rozdzielacza i spuszcza dolną warstwę bromku etylu do kolby stożkowej poj. 250 ml. Kolbę zanurza się w naczyniu z lodem i wstrząsając dodaje powoli z wkraplacza stęż. kwas siarkowy. Przemywanie kwasem siarkowym ma na celu usunięcie eteru tworzącego się ubocznie podczas reakcji. Podczas tej operacji wydziela się ciepło, dlatego konieczne jest chłodzenie i stopniowe dodawanie kwasu.



Rys. 168.

Kwas siarkowy wkrapla się tak długo, aż utworzą się w kolbie dwie

wyraźnie oddzielające się warstwy (10 g). Zawartość kolby przelewa się do rozdzielacza, oddziela warstwę kwasu, przemywa bromek etylu wodą, rozcieńczonym roztworem kwaśnego węglanu sodowego, następnie znowu wodą i suszy chlorkiem wapniowym. Preparat destyluje się z małej kolby destylacyjnej ogrzewając ją z zlewce z gorącą wodą. Na koniec chłodnicy nakłada się przedłużacz z bocznikiem i łączy go za pomocą korka z odbieralnikiem chłodzonym lodem. Bromek etylu wrze w granicach temp. 38—39°.

Wydajność: 83—94 g (76—87% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Bromek etylu otrzymuje się z etylenu i bromowodoru prowadząc reakcję w temp. 0° w obecności bromku glinowego [Gustawson, Ż. fiz. chim. obszcz. **16**, 95 (1884)]; z alkoholu etylowego i bromowodoru [H. Fournier, Bull. soc. chim. [3] **35**, 622 (1906)], przy czym bromowodór otrzymuje się najprościej działając na mieszaninę bromu i wody dwutlenkiem siarki [O. Kamm. i C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **42**, 307 (1920); Org. Synth. Coll. Vol. I, 29]; z alkoholu etylowego i trójbromku fosforu [R. H. Goshorn i T. Boyd, Org. Synth. Coll. Vol. I, 36].

141. JODEK METYLU

Opracowała J. Delesówna

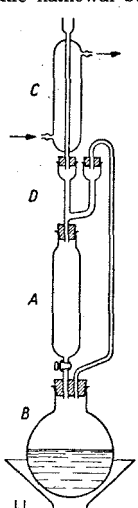
$$3\,CH_3OH + PJ_3 \longrightarrow 3\,CH_3J + H_3PO_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Jod	126,9 g	Kolba kulista	250 ml
Alkohol metylowy	96 g	Wkraplacz	100 ml
Fosfór czerwony	12,8 g	Chłodnica Liebiga (bardzo długa)	
Kwaśny siarczyn sodowy		Nasadka rozgałęziona dwudrożna	
Wodorotlenek sodowy		Kolba destylacyjna	250 ml
		Przedłużacz dwudrożny	
		Rozdzielacz	250 ml
		Rurka o średnicy 2,5 cm	
		Kolby stożkowe	

Do otrzymania jodku metylu służy aparatura przedstawiona na rys. 169.

W cylindrycznym wkraplaczu *A* poj. 100 ml umieszcza się 126,9 g (1 mol) jodu. Na dnie wkraplacza umieszcza się kawałek waty szklanej, aby zapobiec zatykaniu kranu przez kryształki jodu. Jod przykrywa się alkoholem metylowym tak, aby prawie cały wkraplacz był wypełniony. Resztę alkoholu metylowego (łącznie używa się 96 g, 3 mole) i 12,8 g (0.4 mola) czerwonego fosforu wprowadza się do kolby *B* poj. 250 ml, ustawionej na łaźni wodnej. Kolbę łączy się z wkraplaczem za pomocą

szczelnego korka gumowego. W drugim otworze korka umieszcza się rurkę szklaną odprowadzającą pary metanolu i jodku metylu do chłodnicy C. Rurka powinna mieć średnicę 2,5 cm, aby spływający kondensat nie hamował swobodnego przepływu par. Jednoczesne połączenie chłodnicy z wkraplaczem i rurką odprowadzającą pary osiąga się przez wmontowanie nasadki rozgałęzionej D. Ponieważ jodek metylu jest bardzo lotny (*tw.* 42,4°), chłodnica musi być jak najdłuższa (pożądana dwumetrowa), przepływ wody bardzo szybki, a części aparatury powinny być połączone za pomocą korków gumowych.



Rys. 169.

Łaźnię wodną ogrzewa się do temp. 70—75° i otwiera częściowo kran wkraplacza wprowadzając w ten sposób roztwór jodu do mieszaniny alkoholu metylowego i czerwonego fosforu. W czasie wkraplania zachodzi jednocześnie oddestylowanie powstałego jodku metylu i alkoholu metylowego. Po skropleniu par w chłodnicy mieszanina obu cieczy spływa do wkraplacza i rozpuszcza w dalszym ciągu jod. Należy tak regulować tempo wkraplania, aby cała warstwa jodu była stale pokryta cieczą. Po całkowitym wyekstrahowaniu jodu, co trwa 1—1,5 godz. kolbę oziębia się, łączy z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje jodek metylu z łaźni wodnej zbierając destylat pod warstwą lodu i wody (patrz rys. 168). Destylat przenosi się do rozdzielacza, oddziela warstwę jodku, przemywa go kilka razy wodą w celu usunięcia alkoholu metylowego, następnie roztworem kwaśnego siarczynu sodowego w celu usunięcia rozpuszczonego jodu, potem rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego i znów wodą. Preparat suszy się chlorkiem wapniowym i destyluje zbierając frakcję wrzącą w temp. 41—42,5°. Jodek metylu należy zbierać w odbieralniku chłodzonym lodem (patrz rys. 168) i przechowywać w butelce ze szkła oranżowego.

Wydajność: 118 g (84% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Jodek metylu można otrzymać z siarczanu metylu i wodnego roztworu jodku potasowego [R. F. Weinland i K. Schmid, Ber. 38, 2327 (1905)], z wodnego roztworu jodku potasowego i p-toluenosulfonianu sodu [W. Rodionow, Bull. soc. chim. [4] 39, 323 (1926)], z metanolu i pięciojodku fosforu w roztworze jodku metylu [J. W. Walker i F. M. Johnson, J. Chem. Soc 87, 1595 (1905)]. Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania jodku

metylu jest synteza z metanolu i trójjodku fosforu lub z metanolu oraz mieszaniny jodu i fosforu [W. N. Ipatiew, Ż. fiz. chim. obszcz. **27**, I 364 (1895); J. W. Walker i F. M. Johnson, J. Chem. Soc. **87**, 1592 (1905); P. C. Haywood, J. Chem. Soc. **121**, 1911 (1922)].

Jodek etylu. Jodek etylu otrzymuje się w ten sam sposób co jodek metylu. Można również do mieszaniny etanolu i czerwonego fosforu dodawać stopniowo sproszkowanego jodu. [F. Beilstein, Ann. **126**, 250 (1863)]. Temperatura wrzenia jodku etylu wynosi 72°. Wydajność 82%.

142. CHLOROHYDRYNA GLIKOLU

(2-chloroetanol)

Opracował R. Bartoszewicz

$$2\,S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$$

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2\,S_2Cl_2 \longrightarrow 2\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 3\,S + 2\,HCl + SO_2$$

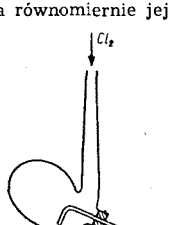
Odczynniki		Aparatura	
Glikol (patrz **206**)	50 g	Retorta z tubusem	1 l
Siarka	80 g	Płuczka z kwasem siarkowym	
Chlor z butli		Kolba kulista	1 l
Eter	100 ml	Zestaw do destylacji zwykłej	
Węglan potasowy	20 g	Łaźnia wodna	

A. Chlorek siarki

Siarkę stapia się w retorcie (*1*), a następnie w czasie stygnięcia obraca się retortę w ten sposób, aby siarka krzepnąc pokryła równomiernie jej ścianki (*2*). Chlor wprowadza się do retorty przez flaszkę zabezpieczającą i płuczkę z kwasem siarkowym (*3*).

Następuje reakcja egzotermiczna, przy czym powstający chlorek siarki pod ciśnieniem chloru stopniowo spływa (rys. 170) do odbieralnika (*4*). Dopływ chloru przerywa się, gdy na ściankach retorty pozostaną tylko ślady siarki. Produkt reakcji destyluje się zbierając frakcję w granicach temp. 135—142° (czysty związek wrze w temp. 138°).

Wydajność: 125—130 g (74—76% wyd. teor.).



Rys. 170.

B. Chlorohydryna glikolu

Mieszaninę 50 g (0,8 mola) glikolu i 125 g (0,92 mola) chlorku siarki ogrzewa się na łaźni wodnej w kolbie kulistej poj. 0,5 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym (*5*). Po zapoczątkowaniu reakcji, która

dalej przez pewien czas przebiega samorzutnie, kolbę usuwa się z łaźni, aby mieszanina przestała wrzeć. Następnie kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 30—36 godz. Przez chłodnicę uchodzą gazy (odprowadzać nad wodę albo nad rozcieńczony roztwór wodny NaOH), siarka zaś wydziela się w kolbie w postaci rombowych kryształów. Po zakończeniu chlorowania ciecz dekantuje się znad siarki, a osad płucze kilkakrotnie eterem łącząc wyciąg eterowy z dekantowaną cieczą. Roztwór ten zadaje się węglanem potasowym (6) lekko zwilżonym wodą w celu zobojętnienia zawartych w roztworze chlorowodoru i dwutlenku siarki; następnie suszy się wyprażonym węglanem potasowym. Po usunięciu eteru pozostałość poddaje się destylacji. Chlorohydryna destyluje w temp. 126—130°.

Wydajność: 45—47 g (ok. 73% wyd. teor.).

Czysty związek jest bezbarwny, o słabym zapachu, wrze w temp. $28{,}5^0{}_{760}$ miesza się w każdym stosunku z wodą, alkoholem etylowym i wieloma rozpuszczalnikami organicznymi.

Uwagi

1. Ze względu na szkodliwe działanie chloru oraz chlorku siarki na organizm reakcję należy prowadzić pod wyciągiem.

2. Siarkę osadza się na ściankach retorty w celu zwiększenia powierzchni zetknięcia z chlorem. W dolnej części retorty może nie być siarki, gdyż wpływa to na zmniejszenie ilości siarki rozpuszczonej w S_2Cl_2.

3. Płuczka z kwasem siarkowym służy do osuszenia chloru i ułatwia kontrolę szybkości jego przepływu.

4. Rurka odpływowa umieszczona w najniżej położonej części retorty ułatwia odprowadzanie zbierającego się na dnie chlorku siarki i stanowi jednocześnie zamknięcie dla chloru. Dzięki temu przy odpowiedniej regulacji przepływu straty chloru są bardzo małe.

5. Rurka z chlorkiem wapniowym chroni przed dostępem pary wodnej z powietrza, która rozkłada chlorek siarki.

6. Węglan potasowy lekko zwilża się woda, gdyż suchy reaguje trudno; roztworu nie można użyć, ponieważ zmieszałby się z chlorohydryną.

Metody otrzymywania

Chlorohydrynę otrzymuje się z glikolu przez chlorowanie chlorkiem siarki [Carius, Ann. **124**, 257 (1862)], czterochlorkiem krzemu [Taurke, Ber. **38**, 1668 (1905)] lub przez działanie suchym chlorowodorem [Ladenburg, Ber. **16**, 1408 (1883)]. Produkcja przemysłowa opiera się na działaniu kwasu podchlorawego na etylen [Gomberg, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1414 (1919)]. Reakcję prowadzi się w rozcieńczonym roztworze wodnym kwasu podchlorawego, przez który przepuszcza się etylen.

143. JODEK IZOPROPYLU (Z GLICERYNY)

Opracował Z. Eckstein

$$2\,CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2OH \xrightarrow{3\,J_2+P} 2\,CH_2J\cdot CHJ\cdot CH_2J$$

$$CH_2J\cdot CHJ\cdot CH_2J \xrightarrow[-J_2]{HJ} CH_3\cdot CHJ\cdot CH_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Gliceryna	200 g	Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Jod techn.	300 g	Kolba ssawkowa	1 l
Fosfór czerwony	55 g	Nasadka destylacyjna	
Węglan sodowy	50 g	Chłodnica Liebiga	
Chlorek wapniowy bezwodny	100 g	Wkraplacz	500 ml
Kwaśny siarczyn sodowy	10 g	Kolba kulista	500 ml
		Kolumna rektyfikacyjna Vigreux wys. 50 cm	
		Łaźnia olejowa lub glicerynowa	
		Zlewka	100 ml

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 2 l umieszcza się 200 g (1,7 mola) gliceryny i 300 g (2,38 mola) jodu. W środkowym otworze umieszcza się nasadkę destylacyjną połączoną z chłodnicą Liebiga i kolbą ssawkową poj. 1 l jako odbieralnikiem. Jeden z bocznych otworów kolby zamyka się korkiem, w drugim umieszcza się termometr (*1*). W zlewce poj. 100 ml odważa się 55 g czerwonego fosforu, który zarabia się na gęstą papkę z niewielką ilością wody. Do kolby dodaje się ok. 1/10 część fosforu przygotowanego do reakcji spłukując go wodą (łącznie dodaje się 160 ml wody). Kolbę ogrzewa się powoli na łaźni olejowej do temp. 100°, w której rozpoczyna się destylacja. Wtedy dodaje się małymi porcjami co pewien okres czasu papkę fosforu (*2*). Temperatura masy reakcyjnej wzrasta samorzutnie, należy więc przerwać ogrzewanie; mieszanina wrze, równocześnie oddestylowuje ciemno zabarwiony olej wraz z wodą. Po dodaniu całej ilości fosforu (co trwa 60—90 min.) produkt reakcji oddestylowuje się aż do zaniku oleistych kropel (*3*) w chłodnicy. Otrzymany destylat po ochłodzeniu zawartości kolby reakcyjnej do temp. 90° wkrapla się ponownie do kolby i destyluje. Destylacja trwa ok. 4—5 godz., otrzymuje się jasno zabarwiony destylat. Przemywa się go małą ilością wodnego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, zobojętnia 10-proc. roztworem węglanu sodowego i przemywa starannie wodą. Surowy jodek izopropylu tworzy dolną warstwę, lekkożółtawą lub bezbarwną. Po starannym osuszeniu bezw. chlorkiem wapniowym poddaje się go destylacji z kolby kulistej poj. 500 ml z deflegmatorem Vigreux. Zbiera się frakcję o *tw.* 89—90° (*4*).

Wydajność: 226—295 g jodku izopropylu (77—83% wyd. teor. w stosunku do gliceryny).

Jodek izopropylu jest olejem ciężkim, silnie załamującym światło; należy przechowywać go w naczyniach ze szkła oranżowego.

Uwagi

1. Wskazane jest użycie aparatury szlifowej, gdyż korki gumowe ulegają zniszczeniu. Termometr powinien sięgać na odległość 3 cm od dna kolby reakcyjnej.

2. Nie należy pocierać pałeczką szklaną zanieczyszczoną fosforem o szorstkie powierzchnie, np. brzegów kolby itp., gdyż może to spowodować zapalenie się fosforu. Dawkując odpowiednio fosfór można regulować szybkość destylacji. Dodawanie fosforu do mieszaniny reakcyjnej musi odbywać się szybko przez boczny otwór kolby zamykany korkiem.

3. Próba polega na pobraniu wprost z chłodnicy destylatu i rozcieńczeniu go wodą. Destylacja trwa zwykle 1—2 godz.; pod koniec destylacji łaźnię należy ogrzewać.

4. Kolbę ogrzewa się na łaźni olejowej. Czysty produkt ma *tw.* 89,5°. W kolbie pozostaje ok. 50—70 g wyżej wrzącej pozostałości.

Metody otrzymywania

Jodek izopropylu można otrzymać przez działanie jodu na alkohol izopropylowy używając kolejno fosforu czerwonego i żółtego [M. T. Bogert, E. M. Slocum, J. Am. Chem. Soc. **46**, 764 (1924)], ogrzewanie alkoholu izopropylowego z jodowodorem [J. F. Norris, J. Am. Chem. **38**, 640 (1907)], przyłączanie jodowodoru do propylenu [M. Berthelot, Ann. **104**, 184 (1857)], ponadto z bromku izopropylu przez ogrzewanie do wrzenia z acetonowym roztworem jodku sodowego [H. Finkelstein, Ber. **43**, 1531 (1910); pat. niem. 230172; Frdl. **10**, 1136] oraz metodą opisaną powyżej [W. Markownikow, Ann. **138**, 364 (1866); G. Chavanne, H. de Graef, Bull. soc. chim. Belg. **33**, 367; Chem. Zentr. **1924**, II, 1783].

144. CHLOREK ACETYLU

Opracowała Z. Bańkowska

$$3\,CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow 3\,CH_3COCl + H_3PO_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas octowy bezw.	46 g	Kolba destylacyjna	200 ml
Trójchlorek fosforu	36 g	Kolba kulista	100 ml
Chlorek wapniowy		Wkraplacz	50 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Przedłużacz z bocznikiem	
		2 rurki z $CaCl_2$	

Deflegmator Vigreux	
Kolby stożkowe	100 ml
Łaźnia wodna	

Do kolby destylacyjnej poj. 200 ml połączonej z chłodnicą Liebiga i zaopatrzonej we wkraplacz wprowadza się 45 g (0,75 mola) bezw. kwasu octowego (*1*). Wylot chłodnicy łączy się za pomocą przedłużacza z bocznikiem z kolbą stożkową poj. 100 ml. Wkraplacz i bocznik przedłużacza należy zaopatrzyć w rurki z chlorkiem wapniowym. Kolbę destylacyjną umieszcza się w łaźni z zimną wodą i wkrapla 36 g (0,26 mola) trójchlorku fosforu wstrząsając od czasu do czasu. Następnie ogrzewa się zawartość kolby utrzymując temperaturę łaźni w granicach 40—50°. Po upływie 30 minut ustaje początkowo silne wydzielanie chlorowodoru (*2*) i ciecz rozdziela się na dwie warstwy; górną warstwę tworzy chlorek acetylu, a dolną — kwas fosforawy. Łaźnię wodną ogrzewa się do wrzenia i oddestylowuje chlorek acetylu znad kwasu fosforawego. Podczas destylacji odbieralnik chłodzi się zimną wodą. Produkt surowy destyluje się powtórnie stosując deflegmator Vigreux z dodatkiem paru kropli bezw. kwasu octowego (*3*). Aparaturę do destylacji zabezpiecza się rurką napełnioną chlorkiem wapniowym. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 49—53°.

Wydajność: 35,2—40 g (60—68% wyd. teor. w stosunku do kwasu octowego).

Chlorek acetylu jest bezbarwną cieczą.

Uwagi

1. W celu usunięcia wody z lod. kwasu octowego zamraża się go chłodząc lodem i odlewa ciecz nie zamrożoną. Czynność tę należy powtórzyć kilkakrotnie.

2. Wywiązywanie się chlorowodoru następuje w wyniku reakcji ubocznej podanej w uwadze *3*.

3. Kwas octowy dodaje się w celu rozłożenia powstających ubocznie w niewielkiej ilości estrów fosforawych, które dzięki swej lotności znajdują się w destylacie:

$$CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow CH_3 \cdot COO \cdot PCl_2 + HCl$$
$$3\,CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow (CH_3COO)_3 \cdot P + 3\,HCl$$

Metody otrzymywania

Opisana metoda jest najpospolitszym laboratoryjnym sposobem otrzymywania chlorku acetylu [M. Bechamp, Compt. rend. **40**, 946 (1855); **42**, 226, (1856)]. Inne sposoby otrzymywania, np. z soli kwasu i $POCl_3$ [Ch. Gerhardt, Ann. **87**, 68 (1853)], *mają mniejsze znaczenie.*

Oprócz tych metod znane są jeszcze inne metody otrzymywania, przeważnie patentowe, lecz w laboratorium nie mają one zastosowania.

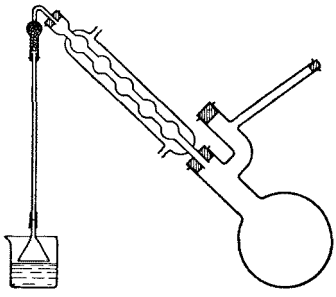
145. CHLOREK CYNAMOILU

Opracowała J. Delesówna

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOCl + HCl + SO_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas cynamonowy	37 g	Kolba Claisena	250 ml
Chlorek tionylu	33 g	Chłodnica zwrotna	
Chlorek wapniowy bezw.		Przedłużacz dwudrożny	
		2 kolby kuliste	100 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Rurka do chlorku wapniowego	
		Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru i dwutlenku siarki	

Do kolby Claisena poj. 250 ml wprowadza się 37 g (0,25 mola) kwasu cynamonowego i 33 g (0,275 mola) świeżo przedestylowanego chlorku tionylu (*1*). Jeden otwór kolby łączy się z chłodnicą zwrotną, drugi i rurkę boczną zamyka się szczelnie korkami gumowymi. Kolbę ustawia się pochyło, pod kątem uniemożliwiającym gromadzenie się kondensatu w rurce bocznej (rys. 171). Wylot chłodnicy zabezpiecza się rurką z chlorkiem wapniowym, połączoną z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru i dwutlenku siarki (odwrócony lejek nad wodą w zlewce).



Rys. 171.

Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej, przy czym następuje energiczne wydzielanie się gazów (*2*). Reakcja jest ukończona wówczas, gdy chlorowodór i dwutlenek siarki przestaną się wydzielać. Wtedy ogrzewanie przerywa się, kolbę ustawia prosto, odłącza chłodnicę zwrotną, rurkę boczną kolby łączy się z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje niezmieniony chlorek tionylu z łaźni wodnej. Chlorek cynamoilu destyluje się z (z tej samej kolby) pod zmniejszonym ciśnieniem. *Tw*. 131^0_{11}, 136^0_{15}, 154^0_{25}, 170^0_{58}, *Tt*. 35—36°.

Wydajność: 35—41,5 g (86—97% wyd. teor.).

Uwagi

1. Chlorek tionylu rozkłada się bardzo łatwo pod wpływem wody, należy więc zabezpieczyć aparaturę przed dostępem wilgoci.

2. Reakcję otrzymywania chlorku cynamoilu i destylację chlorku tionylu należy wykonać pod wyciągiem.

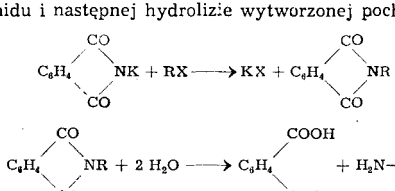
Metody otrzymywania

Chlorek cynamoilu otrzymuje się z kwasu cynamonowego i pięciochlorku fosforu [L. Claisen i P. J. Antwerler, Ber. **13**, 2124 (1880)], z kwasu cynamonowego i trójchlorku fosforu [C. Liebermann, Ber. **21**, 3372 (1888)], z kwasu cynamonowego i chlorku tionylu [H. Meyer, Monatsh **22**, 428 (1901); E. B. Womack i J. Whirter, Org. Synth. **20**, 77 (1940); C. R. Hauser, B. E. Hudson, B. Abramowicz i J. C. Shiwers, Org. Synth. **24**, 21 (1944)], z kwasu cynamonowego i chlorku p-toluenosulfonowego wobec pirydyny lub dwumetyloaniliny [F. Ullmann i G. Nadai, Ber. **41**, 1871 (1908)].

WYMIANA CHLOROWCA NA GRUPĘ AMINOWĄ METODĄ GABRIELA

Opracował E. Płażek

Reakcja Gabriela [Ber. **20**, 2224 (1887)] służy do wprowadzania pierwszorzędowej grupy aminowej do związków organicznych. Polega ona na działaniu chlorowcopochodnych z ruchliwym chlorowcem na sól potasową ftalimidu i następnej hydrolizie wytworzonej pochodnej ftalimidu



W syntezie Gabriela można stosować chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych, alkoholi, aldehydów, acetali, ketonów, nitryli i nitrowęglowodory aromatyczne z chlorowcem w łańcuchu bocznym lub z ruchliwym chlorowcem w pierścieniu.

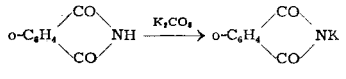
Potrzebny do reakcji ftalimidek potasowy otrzymuje się z łatwością przez reakcję ftalimidu z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego. Reakcję wykonuje się ogrzewając chlorowcopochodną z solą potasową ftalimidu, czasem w obecności obojętnego rozpuszczalnika (np. ksylenu) do temp. 120—200°, zależnie od rodzaju substratu. Pewna modyfikacja polega na ogrzewaniu wolnego ftalimidu z halogenkiem w obecności węglanu potasowego. Hydrolizę przeprowadza się najczęściej przez ogrzewanie do wrzenia z 20-proc. kwasem solnym (lub siarkowym), niekiedy używa się kwasu bromowodorowego; w niektórych przypadkach konieczne jest ogrzewanie w naczyniach zamkniętych (rurach zatopionych) do temp. 180—190°.

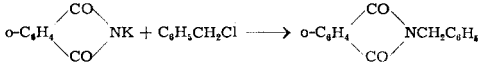
Metoda Gabriela ma dość ograniczone zastosowanie do otrzymywania prostych amin alifatycznych, które można łatwo otrzymywać innymi sposobami, nadaje się jednak bardzo dobrze do wprowadzania grupy aminowej do związków o bardziej złożonej budowie, a zwłaszcza wrażliwych na działanie innych odczynników. Synteza ta ma szczególne znaczenie wtedy, gdy użyta do reakcji chlorowcopochodna zawiera inne grupy czynne, jak np. chlorowiec, grupy COOH, CN, NO_2. Obecność takich grup pozwala

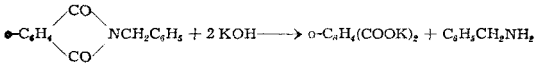
bowiem na wykonanie przed hydrolizą pewnych reakcji trudnych do przeprowadzenia z wolną aminą. W ten sposób można otrzymać, np. z kwasów chlorowcotłuszczowych ftalilowe pochodne aminokwasów, a następnie przez działanie chlorku tionylu odpowiednie chlorki kwasowe nadające się do dalszych syntez. Po wykonaniu pożądanej reakcji i usunięciu przez hydrolizę reszty kwasu ftalowego dochodzi się do różnych pochodnych alifatycznych aminokwasów. Reakcje tego rodzaju ułatwia zabezpieczenie grupy aminowej rodnikiem ftalilowym. Przez dobranie odpowiednich stosunków stechiometrycznych także z dwuchlorowcopochodnych alifatycznych można otrzymać pochodne ftalilowe zawierające chlorowiec w łańcuchu alifatycznym (np. $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH_2-CH_2Cl$ z chlorku etylenu). W związku takim można następnie wymienić atom chloru na inne grupy i przez hydrolizę dojść do amin pierwszorzędowych podstawionych różnymi grupami w łańcuchu. Takie pochodne często z trudnością daje się otrzymać w inny sposób [Houben, Die Methoden der organischen Chemii, wyd. 3 (1941), T. IV, 363].

146. BENZYLOAMINA
(metodą Gabriela)

Opracował J. Kulesza







Odczynniki

Ftalimid	60 g
Węglan potasowy bezw.	30 g
Chlorek benzylu (patrz 5 i 6)	60 g
Wodorotlenek potasowy	80 g
Eter	200 ml
Chlorek sodowy	150—200 g

Aparatura

Kolba kulista z długą szyją	500 ml
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Chłodnica powietrzna	
Kolba destylacyjna	100 ml
2 kolby stożkowe	50 ml
Wkraplacz	100 ml
Rozdzielacz	1 l
Chłodnica zwrotna	

Kolba stożkowa 1 1
Łaźnia olejowa
Łaźnia wodna

W kolbie kulistej z długą szyją poj. 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się dobrze roztartą mieszaninę 60 g (0,41 mola) ftalimidu i 30 g (0,22 mola) bezw. węglanu potasowego, po czym zadaje się ją 60 g (0,47 mola) chlorku benzylu i w ciągu 3 godz. ogrzewa na łaźni olejowej do temp. 180° (termometr w łaźni). Następnie z tej samej kolby oddestylowuje się nadmiar chlorku benzylu z parą wodną *(1)*. Po ostudzeniu ostrożnie wprowadza się do kolby 80 g (1,42 mola) wodorotlenku potasowego, uzupełnia zawartość kolby wodą do $^3/_4$ jej objętości i oddestylowuje się z niej ciecz niemal do suchości. Po ostygnięciu pozostałość zadaje się 150 ml wody i destyluje ponownie do suchości. Połączone destylaty wodne wysala się solą kuchenną i ekstrahuje 4 porcjami eteru po 50 ml. Wyciąg eterowy suszy się w ciągu 12 godz., przesącza i eter oddestylowuje z łaźni wodnej z kolby destylacyjnej zaopatrzonej we wkraplacz, z którego równomiernie doprowadza się do kolby roztwór eterowy w miarę oddestylowywania z niej eteru. Po odpędzeniu eteru przedestylowuje się benzyloaminę używając chłodnicy powietrznej. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 182—186°.

Wydajność: 26 g (60% wyd. teor. w stosunku do ftalimidu).

Uwagi

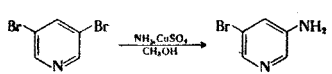
1. W celu wyodrębnienia N-benzyloftalimidu odsącza się na lejku sitowym surowy N-benzyloftalimid, przemywa wodą i krystalizuje z lod. kwasu octowego (*tt.* 116°).

Metody otrzymywania

Benzyloaminę otrzymuje się przez działanie chlorku benzylu na alkoholowy roztwór amoniaku [S. Cannizzaro, Bull. soc. chim. [2] **2**, 126 (1864); A. **134**, 128 (1865)] przez ogrzewanie chlorku benzylu z acetamidem i hydrolizę powstałej acetylobenzyloaminy alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego [Ch. Rudolph, Ber. **12**, 1297 (1879)], z chlorku benzylu i ftalimidku potasowego oraz następnie przez hydrolizę pod zwiększonym ciśnieniem powstałego N-benzylo-ftalimidu dymiącym kwasem solnym [S. Gabriel, Ber. **20**, 2227 (1887)] lub z N-benzyloftalimidu przez działanie wodzianu hydrazyny [H. R. Ing, H. F. Manske, J. Chem. Soc. **1926**, 2348], przez redukcję oksymu aldehydu benzoesowego w obecności koloidalnego palladu [C. Paal, J. Gerum, Ber. **42**, 1559 (1909)] lub za pomocą ortęci sodu [H. Goldschmidt, Ber. **19**, 3232 (1886)], przez działanie podbrominu potasowego na amid kwasu fenylooctowego. [A. W. Hoffmann, Ber. **18**, 2738 (1885)]; S. Hoogewerff, van W. A. Dorp, Rec. trav. chim **5**, 253 (1886)].

147. 3-AMINO-5-BROMOPIRYDYNA
(wymiana X na NH_2 działaniem NH_3)

Opracowali Z. i T. Talikowie



Odczynniki		Aparatura	
3,5-Dwubromopirydyna	100 g	Autoklaw żelazny	1 l
Alkohol metylowy bezw.	500 ml	Zlewka	800 ml
Amoniak z butli		Wieża ze stałym KOH	
Siarczan miedziowy bezw.	10 g	Komplet rurek do wysycania alkoholu metylowego amoniakiem	
Benzen	500 ml	Kolba kulista	500 ml
		Chłodnica Liebiga 70 cm	
		Kolba ssawkowa	500 ml
		Lejek sitowy	

100 g (0,4 mola) 3,5-dwubromopirydyny, 600 ml roztworu amoniaku w alkoholu metylowym (nasyconego w temp. 0°) i 10 g bezw. siarczanu miedziowego *(1)* zamyka się w autoklawie żelaznym z wkładką szklaną lub porcelanową i ogrzewa na łaźni olejowej w ciągu 22—25 godz. w temp. 120—130° *(2)* (temperatura łaźni). Po ukończeniu reakcji produkt rozpuszczony jest w przezroczystym jasnobrunatnym roztworze *(3)*, który odsącza się od wydzielonego w czasie reakcji bromku amonowego, przelewa do kolby i oddestylowuje alkohol metylowy na łaźni wodnej pod zwykłym ciśnieniem. Resztki alkoholu metylowego odciąga się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość ekstrahuje się wrzącym benzenem (2 razy po 500 ml benzenu). Po oddestylowaniu benzenu pozostaje 3-amino-5-bromopirydyna wystarczająco czysta do dalszej przeróbki. W celu dokładnego oczyszczenia krystalizuje się ją z ligroiny z dodatkiem benzenu. Temperatura topnienia czystego produktu wynosi 63—64°.

Wydajność surowego produktu 55—58 g (75—79% wyd. teor.).

Uwagi

1. Środowisko reakcji musi być bezwodne. Użyty do reakcji alkohol metylowy należy przedestylować. Wysyca się go suchym amoniakiem z butli, który przepuszcza się przez wieżę ze stałym wodorotlenkiem potasowym. Siarczan miedziowy musi być również bezwodny.

2. Bardzo ważne jest utrzymanie stałej temperatury. W razie podwyższenia temperatury nawet o 10° i utrzymywanie jej przez czas dłuższy następuje bardzo silne zesmolenie produktu. Ciecz po otwarciu autoklawu jest ciemna, nieprzezroczysta. Wydajność bardzo silnie maleje. Tempe-

ratura łaźni ogrzewającej autoklaw powinna wynosić 120°—130°. W tych warunkach temperatura wewnątrz autoklawu jest niższa o ok. 20—30°. Zbyt niska temperatura powoduje niecałkowite przereagowanie substratów.

3. Obecność białych igieł świadczy o tym, że 3,5-dwubromopirydyna nie przereagowała całkowicie, gdyż produkt reakcji jest dobrze rozpuszczalny w alkoholu metylowym, podczas gdy 3,5-dwubromopirydyna wydziela się w postaci kryształów. Dla dokończenia reakcji należy autoklaw ponownie zamknąć i ogrzewać jeszcze przez ok. 10 godz.

Metody otrzymywania

3-Amino-5-bromopirydynę otrzymuje się z 3,5-dwubromopirydyny przez działanie metanolowym roztworem amoniaku wobec bezw. siarczanu miedziowego [A. Marcinków i E. Płażek, Roczniki Chem. **16,** 137 (1936)].

148. BEZWODNIK OCTOWY
(wymiana X na O · COR)

Opracowała Z. Bańkowska

$$CH_3COCl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek acetylu	39,2 g	Kolba destylacyjna	250 ml
Octan sodowy bezw.	62,4 g	Kolba kulista	100 ml
Chlorek wapniowy	30 g	Wkraplacz	50 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Przedłużacz z bocznikiem	
		2 rurki z $CaCl_2$	
		Kolby stożkowe	100 ml
		Deflegmator Vigreux	
		Miska do wody	

W kolbie destylacyjnej poj. 250 ml połączonej z chłodnicą Liebiga umieszcza się 57,4 g (0,7 mola) dokładnie sproszkowanego bezw. octanu sodowego. Wylot chłodnicy łączy się za pomocą przedłużacza z bocznikiem z kolbą stożkową poj. 100 ml. W szyi kolby destylacyjnej umieszcza się wkraplacz tak, żeby jego ujście znajdowało się poniżej rurki odprowadzającej kolby. Wkraplacz i bocznik przedłużacza należy zaopatrzyć w rurki napełnione chlorkiem wapniowym. Do kolby destylacyjnej wkrapla się powoli 39,2 g (0,5 mola) chlorku acetylu. Po wkropleniu połowy tej ilości zawartość kolby należy przemieszać bagietką szklaną i dopiero potem wkroplić pozostałą ilość chlorku acetylu. Podczas wkraplania kolbę destylacyjną chłodzi się wodą, tak aby mieszanina nie wrzała. Po wkropleniu chlorku acetylu oddestylowuje się bezwodnik octowy znad osadu soli ogrzewając kolbę destylacyjną świecącym płomieniem palnika. Palnik

należy poruszać w ten sposób, żeby kolba była ogrzewana równomiernie. Do otrzymanego surowego produktu dodaje się 5 g dobrze sproszkowanego bezw. octanu sodowego (*1*) i destyluje powtórnie z użyciem deflegmatora Vigreux. Aparaturę do destylacji należy zabezpieczyć rurką z chlorkiem wapniowym. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 135—140°.

Wydajność: 39,2—43,3 g (77—85% wyd. teor. w stosunku do chlorku acetylu). Produkt ten ma postać bezbarwnej cieczy.

Uwagi

1. Octanu sodowego dodaje się w celu przeprowadzenia niezmienionego chlorku acetylu w bezwodnik octowy.

Metody otrzymywania

Opisany sposób jest najpospolitszą laboratoryjną metodą otrzymywania bezwodnika octowego [L. Gattermann, H. Wieland. Preparatyka Chemiczna Organiczna tłum. polskie 131 (1949)]. Wiele innych, przeważnie patentowych, metod nie ma zastosowania w preparatyce laboratoryjnej.

149. CYJANOHYDRYNA GLIKOLU

(wymiana X na CN)

Opracował J. Ciechanowski

$$CH_2OH \cdot CH_2Cl + NaCN \longrightarrow CH_2OH \cdot CH_2CN + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek sodowy	30,5 g	Kolba kulista	300 ml
Chlorohydryna glikolu (patrz **142**)	50 g	Mieszadło mechaniczne	
		Chłodnica zwrotna	
		Łaźnia wodna	
		Sito z drutu ∅ 0,5 mm o 64 oczkach na 1 cm²	

Do kolby kulistej poj. 300 ml, zaopatrzonej w termometr (do 360°), mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną, ustawionej pod wyciąg.em (*1*), wsypuje się 30,5 g (0,62 mola) drobno sproszkowanego cyjanku sodowego, odsianego uprzednio przez sito z drutu ∅ 0,5 mm o 64 oczkach na cm² (*2*). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej, którą można łatwo i szybko napełnić zarówno zimną jak i gorącą wodą albo też całkowicie opróżnić.

Następnie wlewa się do kolby mieszaninę 12 ml wody i 50 g (41,5 ml, 0,62 mola) czystej chlorohydryny glikolu (o *tw.* 126—127°), uruchamia mieszadło i zwiększa temperaturę masy reakcyjnej do 45° przez zanurzenie kolby w ciepłej wodzie. Po osiągnięciu tej temperatury szybko usuwa się wodę z łaźni i starannie utrzymuje temperaturę mieszaniny 45° (*3*) za pomocą wody o odpowiedniej temperaturze (33—35°). Aby utrzymać temperaturę masy reakcyjnej na właściwym poziomie, woda chłodząca

powinna mieć temperaturę o ok. 10° niższą. Po 1-godzinnym ogrzewaniu temperaturę mieszaniny zwiększa się do 48° (przez podniesienie temperatury wody w łaźni o ok. 2°). Po upływie następnej godziny podnosi się temperaturę do 50° i utrzymuje ją aż do zakończenia reakcji. Należy koniecznie dopilnować, aby temperatura łaźni wzrastała stopniowo i bardzo powoli. Zakończenie reakcji następuje po upływie 4,5—5 godz. od chwili osiągnięcia temp. 50°.

Następnie oziębia się mieszaninę reakcyjną zimną wodą (nie przerywając mieszania) do temp. 20—22° i starannie odsącza wydzielony chlorek sodowy. Przesącz (4) destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję w temp. 107—109°/12, 116—118°/20. Przedgon składa się z wody i niewielkich ilości chlorohydryny i cyjanohydryny glikolu. W kolbie pozostaje trochę chlorku sodowego.

Wydajność: ok. 35 g (79% wyd. teor.).

Cyjanohydryna glikolu jest cieczą bezbarwną o *tw.* 221°; miesza się w dowolnym stosunku z wodą i alkoholem; jest trująca.

Uwagi

1. Podczas reakcji mogą się wydzielać jedynie bardzo nieznaczne ilości cyjanowodoru, dla pewności jednak aparat należy ustawić pod dobrym wyciągiem.

2. Cyjanek sodowy nie rozpuszcza się całkowicie podczas reakcji i większe ziarna pokrywają się chlorkiem sodowym, Dlatego należy używać cyjanku drobno sproszkowanego i silnie mieszać.

3. W pierwszym stadium reakcji temperatura masy reakcyjnej powinna się podnosić bardzo powoli i w żadnym wypadku nie może osiągnąć 50°, gdyż szybkość reakcji wzrosłaby tak bardzo, że mieszanina wyparowałaby z kolby.

4. W wyniku prawidłowo przeprowadzonej reakcji otrzymuje się przez destylację produkt prawie zupełnie bezbarwny. Gdy temperatura zanadto wzrośnie, wydziela się amoniak i otrzymany produkt jest zabarwiony na brunatno.

Metody otrzymywania

Cyjanohydrynę glikolu otrzymuje się przez działanie cyjanku sodowego na chlorohydrynę glikolu w obecności małej ilości wody [Bauer, pat. am. 1388016, Chem. Zentr. **1921**, IV, 1922]; przez dodawanie stęż. wodnego roztworu cyjanku alkalicznego do wrzącego roztworu chlorohydryny w alkoholu [Moureu i Brown Bull. soc. chim., (4) **27**, 902 (1920); Jacobs i Heidelberger, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1465 (1917)]; przez działanie wodnego roztworu tlenku etylenu na wodny roztwór cyjanku wapniowego w temp. 10—20° [pat. niem. 561397, Chem. Abstr. **27**, 998 (1933), pat. ang. 348134, pat. franc. 702023, Chem. Zentr. II, 1193 (1931)].

150. CYJANOOCTAN METYLU

(wymiana X na CN)

Opracowali A. Sacha i Z. Eckstein

$$ClCH_2COOH + NaOH \longrightarrow ClCH_2COONa + H_2O$$

$$ClCH_2COONa + NaCN \longrightarrow CNCH_2COONa + NaCl$$

$$CNCH_2COONa \xrightarrow{CH_3OH,\ H_2SO_4} CNCH_2COOCH_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas chlorooctowy (patrz 1) 100-proc.	945 g	Garnek emaliowany	5 l
Wodorotlenek sodowy	400 g	Mieszadło mechaniczne	
Cyjanek sodowy 100-proc.	490 g	Taca żelazna	
Kwas siarkowy stęż.	1080 g	Kolba z trzema szyjami lub słój szklany	6 l
Metanol bezw.	705 g	Wkraplacz	500 ml
Benzen	6 l	Rozdzielacz	3 l
Kwas siarkowy 66-proc.	40 ml	Rurka z chlorkiem wapniowym	
Kwas siarkowy 25-proc.	40 ml	Zestaw do destylacji zwykłej	
Węglan sodowy, roztwór 10-proc.	400 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Lód	400 g	Moździerz ⌀ 30 cm	
		Łaźnia wodna	

A. Sól sodowa kwasu cyjanooctowego (*1*)

W garnku emaliowanym poj. ok. 5 l umieszcza się 400 g rozdrobnionego lodu i dodaje 945 g (10 moli) kwasu chlorooctowego (*2*). Naczynie oziębia się i do mieszaniny wkrapla mieszając 30—40-proc. roztwór wodorotlenku sodowego aż do zupełnego zobojętnienia kwasu wobec lakmusu. W czasie zobojętniania temperatura roztworu nie może przekroczyć 20° (*3*). Do zobojętnionego roztworu (należy sprawdzić odczyn po kilku minutach mieszania) dodaje się małymi porcjami 490 g (10 moli) rozdrobnionego cyjanku sodowego; dodawanie cyjanku trwa ok. 6 godz. Temperatura mieszaniny reakcyjnej musi być utrzymana w granicach 18—22° przez stałe chłodzenie naczynia, gdyż reakcja cyjanowania jest egzotermiczna. Po dodaniu całej ilości cyjanku sodowego zawartość naczynia miesza się jeszcze w ciągu 5 godz. w temperaturze pokojowej, potem ogrzewa mieszaninę tak, aby w ciągu 1 godz. podwyższyć temperaturę do 70°, utrzymując ją przez 1 godz., a następnie ochładza do temperatury pokojowej i zobojętnia dokładnie 20—40 ml rozc. (1 : 1) kwasu siarkowego (*4*). Zobojętniony roztwór zagęszcza się powoli, stale mieszając, w temperaturze nie przekraczającej 92°. Co pewien czas sprawdza się odczyn zagęszczanego roztworu; w razie potrzeby zobojętnia się go małą ilością 25-proc. kwasu siarkowego (zwykle ok. 5—10 ml). Zagęszczanie prowadzi się tak długo, aż próbka pobrana pręcikiem szklanym i ochłodzona na płytce szklanej

zestali się na twardą masę. Półpłynną, gorącą masę wylewa się wówczas na blaszaną tacę i chłodzi mieszając. Zestaloną w grudki masę zbiera się i starannie rozdrabnia (*5*). Ilość otrzymanego produktu powinna wynosić 2,0—2,1 kg; większe zagęszczenie jest niewskazane. Tak otrzymaną wilgotną masę, która jest mieszaniną soli sodowej kwasu cyjanooctowego i chlorku sodowego, należy dosuszyć w suszarce w temp. 90—95°. Suchego produktu powinno być 1,7—1,75 kg (*6*).

B. Cyjanooctan metylu (*7*)

Kolbę z trzema szyjami poj. 6 l, zaopatrzoną w mocne mieszadło, wkraplacz, rurkę do gazów odlotowych i termometr (*8*) umieszcza się na łaźni wodnej pod wyciągiem. Do kolby wlewa się 705 g (890 ml, 22 mole) bezw. alkoholu metylowego i 2 l suchego benzenu. Po uruchomieniu mieszadła wsypuje się powoli dokładnie sproszkowaną sól sodową kwasu cyjanooctowego. Zawartość kolby chłodzi się mieszaniną lodu z solą i mieszając wkrapla się stęż. kwas siarkowy w ilości 1080 g (11 moli). Kwas siarkowy należy tak dodawać, ażeby temperatura mieszaniny nie przekroczyła w żadnym razie 25°. Po wkropleniu kwasu miesza się jeszcze w ciągu 34 godz. w temperaturze pokojowej, następnie oddziela się warstwę benzenową, a do kolby wlewa 1 l świeżego benzenu. Mieszanie ze świeżym benzenem kontynuuje się w ciągu 16 godz., ponownie oddziela ekstrakt i dodaje 1 l świeżego benzenu. Ekstrakcję świeżymi porcjami benzenu wykonuje się zmieniając benzen co 8 godz. Łączny czas estryfikacji wynosi 64 godz. i wymaga użycia 6 l benzenu (*9*). Otrzymane ekstrakty benzenowe zobojętnia się przez wytrząsanie z 10-proc. wodnym roztworem węglanu sodowego, przemywa wodą i oddestylowuje benzen pod zwykłym ciśnieniem (*10*). Pozostały surowy ester destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbiera się frakcję o *tw.* 106—108°/12.

Wydajność: 645 g cyjanooctanu metylu o stopniu czystości ok. 98% (ok. 65% wyd. teor.).

Produkt jest bezbarwną cieczą o słabym zapachu.

Uwagi

1. Wszystkie czynności należy wykonać pod wyciągiem.

2. Kwas chlorooctowy powoduje niebezpieczne i trudno gojące się oparzenia skóry, należy więc zachować ostrożność.

3. Mieszadło szklane powinno mieć 40—60 obr/min. Jego kształt należy tak dobrać, ażeby zapewnić dobre mieszanie gęstniejącej mieszaniny reakcyjnej. Należy je tak ustawić, by nie dopuścić do przylepiania się osadu do dna naczynia. Utrzymanie temperatury mieszaniny poniżej 20° podczas zobojętniania kwasu jest ważne ze względu na możliwość hydro-

lizy kwasu chlorooctowego na kwas glikolowy w podwyższonej temperaturze.

4. Podczas zobojętniania roztworu kwasem siarkowym może wywiązywać się cyjanowodór. Należy zachować ostrożność.

5. Czynności te należy wykonać szybko, gdyż powstała masa jest bardzo higroskopijna.

6. Produkt najlepiej suszyć w suszarce próżniowej rozdrabniając go w czasie suszenia na proszek. Suchą mieszaninę soli należy przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach. Może być ona użyta do otrzymywania kwasu cyjanooctowego.

7. W podobny sposób można otrzymać ester etylowy stosując zamiast metanolu bezw. alkohol etylowy w ilości równoważnej.

8. Mieszadło powinno mieć ok. 100 obr/min. W bocznym otworze kolby umieszcza się dwudrożną nasadkę, przez którą przechodzi termometr, a odgałęzienie nasadki zabezpiecza się rurką z bezw. chlorkiem wapniowym. Pozwala to na swobodne odprowadzanie gazów. Reakcję można wykonać (zamiast w kolbie z trzema szyjami) w słoju szklanym poj. 6 l z szeroką szyją lub w garnku emaliowanym z dopasowaną pokrywą drewnianą.

9. Jeżeli sól sodowa kwasu cyjanooctowego nie była dobrze wysuszona, to mieszanie jest utrudnione. W kolbie po estryfikacji i ekstrakcji benzenem siarczan sodowy zostaje zabarwiony na zielono lub niebiesko.

10. Kolbę w czasie destylacji ogrzewa się na łaźni olejowej. Podczas oddestylowania benzenu temperatura końcowa wynosi 90°.

Metody otrzymywania

Opisana metoda jest oparta na przepisie przystosowanym do warunków laboratoryjnych [BIOS 1404]. Ester metylowy kwasu cyjanooctowego można również otrzymać z estru metylowego kwasu chlorooctowego przez reakcję z cyjankiem potasowym w roztworze alkoholu metylowego [W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc **26**, 1545 (1904)].

151. CYJANEK BENZYLU
(wymiana X na CN)

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_5CH_2Cl + NaCN \longrightarrow C_6H_5CH_2CN + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek sodowy 96—98-proc.	50 g	Kolba kulista	500 ml
Chlorek benzylu (*tw.* 170—180°) (patrz 5 i 6)	100 g	Kolba Claisena	200 ml
Alkohol etylowy	100 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy 50-proc.		Chłodnica Liebiga	
		Wkraplacz	300 ml

Kwaśny węglan sodowy
Sól kuchenna

Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Łaźnia parowa
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszczonej pod wyciągiem na łaźni wodnej, wsypuje się 50 g (1 mol) drobno sproszkowanego cyjanku sodowego (*1*) i dodaje 45 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się w celu rozpuszczenia większej części cyjanku. Następnie wkrapla się w ciągu 5 min. mieszaninę 100 g (0,8 mola) chlorku benzylu o *tw.* 170—180° (*2*) oraz 100 g alkoholu etylowego.

Masę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni parowej w ciągu 4 godz., po czym oziębia ją, odsącza wydzielony chlorek sodowy i przemywa go dokładnie małymi porcjami alkoholu w celu usunięcia zaadsorbowanego cyjanku benzylu. Następnie oddestylowuje się z cieczy możliwie dokładnie alkohol na łaźni parowej. Pozostałą ciecz oziębia się i w razie potrzeby sączy oraz oddziela warstwę cyjanku benzylu. Surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (*3*) z kolby Claisena (*4*). Z początku przechodzi woda i alkohol, następnie destyluje cyjanek benzylu, który zbiera się w temp. 135—140°$_{38}$ 115—120°$_{10}$. Ma on bardzo nieprzyjemny zapach na skutek małej domieszki izocyjanku benzylu (*5*).

Wydajność produktu po I destylacji ok. 75—82 g (80—88% wyd. teor.); dalsze oczyszczanie zmniejsza nieznacznie wydajność produktu. Cyjanek benzylu jest cieczą bezbarwną o *tw.* 234°, 107°$_{12}$, jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w dowolnym stosunku w alkoholu i eterze; ma własności silnie trujące.

Uwagi

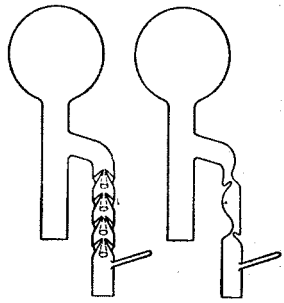
1. Zarówno cyjanek sodowy, jak i cyjanek benzylu są silnymi truciznami. Cyjanku sodowego nie należy dotykać palcami, a przy manipulacjach z powyższymi substancjami należy zachować dużą ostrożność. Chlorek benzylu działa silnie drażniąco na błony śluzowe. Należy się wystrzegać, aby nie wetrzeć go do oczu (brudne ręce, chusteczka do nosa itp.).

2. Czystość użytego chlorku benzylu wpływa w bardzo dużym stopniu na wydajność preparatu. Należy używać surowca wrzącego w granicach najwyżej 10°.

3. Zarówno cyjanek benzylu, jak i resztę alkoholu oraz wodę należy oddestylować pod zmniejszonym ciśnieniem. Podczas destylowania pod zwykłym ciśnieniem wydziela się zazwyczaj substancja stała o barwie białej.

4. Dobrze jest zastosować małą kolumnę destylacyjną lub kolbę Claisena z deflegmatorem Noyesa i Skinnera [J. Am. Chem. Soc. **39**, 2718 (1917)] jak podano na rys. 172.

5. W celu dalszego oczyszczenia cyjanek benzylu zadaje się taką samą objętością 50-proc. kwasu siarkowego ogrzanego do temp. 60° i dobrze wytrząsa w ciągu 5 min. Po oddzieleniu kwasu wytrząsa się go jeszcze z równą objętością nasyconego roztworu kwaśnego węglanu sodowego i w końcu przemywa 15—20-proc. roztworem soli kuchennej. Po wysuszeniu cyjanek benzylu destyluje się ponownie pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt jest bezbarwny i może być bardzo długo przechowywany bez zmiany.



Rys. 172.

Metody otrzymywania

Cyjanek benzylu otrzymuje się z chlorku benzylu i cyjanku sodowego w roztworze wodno-alkoholowym [Gomberg, Buchler, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2059 (1920)] lub z chlorku benzylu i cyjanku potasu [Cannizzaro, Ann. **96**, 247 (1855); Radziszewski, Ber. **3**, 198 (1870); Staedel, Ber. **19**, 1950 (1886)] oraz metodą katalityczną z kwasu fenylooctowego i amoniaku w temp. 500° na żelu krzemionkowym [Mitchell, Reich, J. Am. Chem. Soc. **53**, 328 (1931)].

152. NITROMETAN

(wymiana X na NO_2)

Opracował J. Ciechanowski

$$CH_2ClCOONa + NaNO_2 \longrightarrow CH_2NO_2COONa + NaCl$$

$$CH_2NO_2COONa + H_2O \longrightarrow CH_3NO_2 + NaHCO_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas chlorooctowy (patrz 1)	50 g	Kolba kulista	500 ml
Węglan sodowy bezw.	28 g	Kolba destylacyjna	100 ml
Azotyn sodowy	36,5 g	Chłodnica Liebiga (dług. 1 m)	
Eter (400 ml)	290 g	Rozdzielacz	200 ml
Chlorek wapniowy		Łaźnia wodna	
Lód			

W kolbie kulistej poj. 500 ml rozpuszcza się 50 g (0,53 mola) kwasu chlorooctowego w 100 ml wody. Roztwór zobojętnia się do odczynu lekko zasadowego wobec lakmusu 28 g drobno sproszkowanego bezw. węglanu

sodowego, który należy dodawać bardzo wolno, porcjami po ok. 1 g, wstrząsając ostrożnie kolbę (*1*). Osobno rozpuszcza się (lekko ogrzewając) 36,5 g (0,53 mola) azotynu sodowego w 50 ml wody, oziębia roztwór starannie wodą z lodem i dodaje go do zawartości kolby mieszając roztwory przez wstrząsanie. Następnie wrzuca się kilka kawałków porowatej porcelany i łączy kolbę za pomocą korka i dość szerokiej zagiętej rurki z długą chłodnicą Liebiga. W korku tkwi również termometr zanurzony w cieczy. Odbieralnik zanurza się w wodzie z lodem. Kolbę umieszcza się na siatce i ostrożnie ogrzewa małym płomieniem palnika. Ciecz żółknie, potem zielenieje i w końcu staje się brunatna. Gdy temperatura cieczy osiągnie ok. 80°, rozpoczyna się wydzielanie pęcherzyków gazu; wtedy natychmiast należy usunąć palnik. Reakcja przebiega z gwałtownym wydzielaniem się dwutlenku węgla. Gdy reakcja jest mniej gwałtowna, ogrzewa się znów kolbę ostrożnie, małym płomieniem do temp. 85° (*2*), po czym szybko usuwa płomień. W tej temperaturze rozkład egzotermiczny nitrooctanu jest tak szybki, że wzrasta ona do ok. 100°. W temp. ok. 90° zaczyna destylować nitrometan (z parą wodną) i zbiera się na dnie odbieralnika.

Gdy temperatura mieszaniny przestanie się utrzymywać samorzutnie na poziomie 95—100°, kolbę ogrzewa się ostrożnie do temp. 110°. Destylację przerywa się, gdy w destylacie nie ma już kropelek nitrometanu. Surowy nitrometan oddziela się od warstwy wodnej w rozdzielaczu; stanowi on dolną warstwę. Roztwór wodny ekstrahuje się eterem (ok. 50 ml), a wyciąg eterowy dolewa do nitrometanu. Całość suszy się niewielką ilością chlorku wapniowego i sączy przez mały saczek. Oddestylowuje się eter z łaźni wodnej i destyluje nitrometan zbierając frakcję w temp. 97—102°.

Wydajność (*3*): ok. 10 g (ok. 32% wyd. teor.).

Nitrometan jest cieczą bezbarwną o *tw.* 101,9° i *tt.* —29,2°.

Uwagi

1. Szybkie dodawanie większych ilości węglanu sodowego powoduje jego zbijanie się w bryłki, które potem trudno się rozpuszczają.

2. Jeśli ogrzewać mieszaninę powyżej temp. 85°, następuje silne pienienie się, co powoduje stratę nitrometanu. Gdyby reakcja przebiegała zbyt gwałtownie, można ją zahamować przez nałożenie na kolbę ścierki zmoczonej zimną wodą.

3. Według niektórych autorów na wydajność nitrometanu wpływa dodatnio dodanie do roztworu chlorooctanu sodowego (przed azotynem sodowym) 37,5 g kryst. kwasu borowego. Kwas borowy rozkłada kwaśny węglan sodowy, co zapobiega alkalicznej hydrolizie chlorooctanu sodowego.

Metody otrzymywania

Nitrometan otrzymuje się przez działanie siarczanu metylowego na azotyn potasowy [P. Walden, Ber. **40**, 3216 (1907)] oraz przez działanie estru metylowego kwasu p-toluenosulfonowego na azotyn sodowy [Rodionow, Aleksiejew i Carcanas, Bull soc. chim. [4] **39**, 324 (1926) lub z kwasu chlorooctowego i azotynu sodowego [H. Kolbe, J. prakt. Chem. **5**, 429 (1872); Steinkopf i Kirchoff, Ber. **42**, 3438 (1900); Pritzl i Adkins, J. Am. Chem. Soc. **53**, 234 (1931)].

153. FENOL
(wymiana SO_3H na OH)

Opracował J. Zwierzchowski

$$C_6H_5SO_3Na + 2\,NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$
$$C_6H_5ONa + HCl \longrightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzenosulfonian sodu	**36 g**	*Tygiel żelazny*	**250 ml**
Wodorotlenek sodowy	40 g	Termometr	
Kwas solny stęż.	50 ml	Gilza do termometru	
Eter etylowy		Blacha żelazna	
		Zlewka grubościenna	
		Kolba destylacyjna	
		Chłodnica Liebiga	
		Chłodnica powietrzna	
		Odbieralniki	

W żelaznym tyglu poj. ok. 250 ml ogrzewa się do temp. 250° mieszaninę 40 g (1 mol) dobrze rozdrobnionego wodorotlenku sodowego z 10 ml wody (*1*). Do kontroli temperatury oraz jako mieszadło służy termometr rtęciowy, zabezpieczony od stłuczenia specjalną metalową gilzą długości ok. 15 cm., średnicy 1 cm. Zbiornik rtęci termometru zanurzony jest w warstwie oleju wys. 1—2 cm. W temperaturze 250° dodaje się możliwie szybko 36 g (0,2 mola) doskonale sproszkowanego benzenosulfonianu sodu. Wskazaną temperaturę utrzymuje się w ciągu 60 min. Następnie gorący jeszcze stop wylewa się na żelazną blachę z zagiętymi brzegami i pozostawia do ostygnięcia. Surowy zakrzepły produkt rozdrabnia się w moździerzu, a potem rozpuszcza w możliwie małej ilości wody. Otrzymany roztwór zakwasza się rozc. (1 : 1) kwasem solnym. Fenol wydzielony w postaci oleju ekstrahuje się kilkakrotnie eterem, ekstrakt suszy bezw. siarczanem sodowym, oddestylowuje eter, a pozostałość destyluje się stosując chłodnicę powietrzną. Czysty fenol destyluje w temp. 179—181°.

Wydajność: 15 g (ok. 80% wyd. teor.).

Uwagi

1. Zamiast wodorotlenku sodowego można użyć równoważną ilość wodorotlenku potasowego.

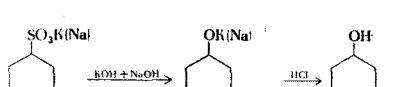
Metody otrzymywania

Podany przepis jest oparty na metodzie A. Wurtza [Compt. rend. **64**, 747 (1869); G. Cohn, Ullman, Encyklop. d. techn. Chemie, IX, 35 (1921)].

Fenol otrzymuje się również przez działanie wodorotlenku sodowego na chlorobenzen [W. J. Hale, E. C. Britton, In. Eng. Chem. **1928**, 114]. Laboratoryjna metoda otrzymywania fenolu polega na hydrolizie siarczanu benzenodwuazoniowego [Boswell, Dickson, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1786 (1918)].

154. m-AMINOFENOL
(wymiana SO_3H na OH)

Opracował Komitet Redakcyjny



Odczynniki

Kwas metanilowy (patrz **47** i **199**)	74 g
Wodorotlenek potasowy	76 g
Wodorotlenek sodowy	17,5 g
Kwas solny stęż.	

Aparatura

Łaźnia metalowa lub olejowa
Tygiel niklowy 300—400 ml
Mieszadło mechaniczne niklowe
Wkraplacz 50—100 ml
Zlewka 400—500 ml
Lejek z dnem porowatym
Parownica porcelanowa mała
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
Rozdzielacz
Kolby stożkowe

W tyglu niklowym, wstawionym do łaźni metalowej lub olejowej, zaopatrzonym w silne mieszadło mechaniczne umieszcza się 76 g wodorotlenku potasowego (*1*) i 5 ml wody. Temperaturę łaźni podnosi się do 240° i wkrapla ostrożnie ogrzany do temp. 60—80° roztwór metanilanu sodu, przyrządzony przez rozpuszczenie 17,5 g (0,44 mola) wodorotlenku sodowego i 74 g (0,4 mola) kwasu metanilowego w 33,5 ml wody. Po wkropleniu roztworu metanilanu temperaturę łaźni podnosi się do 252—254° i ciągle mieszając, utrzymuje ją aż do zgęstnienia masy, co trwa ok. 1½ godz. Następnie wyjmuje się tygiel z łaźni i pozostawia do ostygnięcia zawartości do temp. 50—60°. Ciepły stop wyjmuje się łopatką niklową i przenosi do zlewki poj. 400 ml zawierającej 90 ml wody. Całość

ogrzewa się mieszając, aby przyśpieszyć rozpuszczenie m-aminofenolanu potasu (i sodu). Roztwór m-aminofenolanu odsącza się na gorąco przez lejek porowaty od trudniej rozpuszczalnego siarczynu sodowego. Osad przemywa się 3 porcjami gorącej wody, każda po 15 ml. Do oziębionego przesączu dodaje się stęż. kwasu solnego do odczynu słabo zasadowego wobec lakmusu, a kwaśnego wobec fenoloftaleiny. Całość ziębi się lodem, odsącza wytrącony m-aminofenol i produkt ten przemywa zimną wodą, którą należy zachować do dalszego użytku (2). Można z niej wyekstrahować eterem niewielką ilość m-aminofenolu, który po odparowaniu rozpuszczalnika dołącza się do głównej porcji. Osad przenosi się na małą parownicę porcelanową i ostrożnie stapia. W czasie stapiania wydziela się na powierzchni warstwa wody, którą dekantuje się, a pod koniec zbiera bibułą. Surowy produkt oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 180°$_8$.

Wydajność: 30 g czystego m-aminofenolu (ok. 70% wyd. teor.).

Uwagi

1. Używanie do stapiania wodorotlenku potasowego i metanilanu sodu z niewielkim nadmiarem wodorotlenku sodowego ułatwia proces stapiania, gdyż we względnie niskiej temperaturze utrzymuje się konsystencję ciekłą.

2. Dzięki używanym stężeniom nie jest potrzebne ekstrahowanie m-aminofenolu ze zobojętnionej masy poreakcyjnej (wyjątek stanowi niewielka ilość m-aminofenolu rozpuszczonego w wodzie po przemywaniu produktu).

Metody otrzymywania

m-Aminofenol otrzymuje się w przemyśle przez stapianie soli sodowej kwasu metanilowego z wodorotlenkiem potasowym [BIOS, Final report No 986, part II, 412, I. G. Ludwigshafen].

Inna praktyczna metoda laboratoryjna polega na dwuazowaniu m-nitroaniliny [R. H. Manske, Org. Synth. Coll. Vol. I, 404 (1946)].

155. β-NAFTOL
(wymiana SO_3H na OH)

Opracował J. Zwierzchowski

$$\beta\text{-}C_{10}H_7SO_3Na + 2\ NaOH \longrightarrow \beta\text{-}C_{10}H_7ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$
$$\beta\text{-}C_{10}H_7ONa + HCl \longrightarrow \beta\text{-}C_{10}H_7OH + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
β-Naftalenosulfonian sodu (patrz 44)	23 g	*Tygiel niklowy*	*250 ml*
		Termometr z osłoną metalową	

Wodorotlenek sodowy	70 g	Blacha żelazna
Kwas solny stęż.		Zlewka grubościenna

W niklowym lub miedzianym tyglu poj. ok. 250 ml ogrzewa się 70 g (1,75 mola) rozdrobnionego wodorotlenku sodowego (*1*) z 10 ml wody. Gdy temperatura zawartości tygla osiągnie 280°, dodaje się możliwie szybko 23 g (0,1 mola) dobrze sproszkowanego β-naftalenosulfonianu sodu przez cały czas energicznie mieszając zawartość naczynia (*2*). Temperatura masy reakcyjnej nie powinna opaść poniżej 260°. Następnie zwiększa się temperaturę do 300°. Stop staje się bardziej papkowaty, wzdyma się pod wpływem wydzielającej się pary wodnej. Właściwa reakcja rozpoczyna się w temp. 310—320° i trwa około 5 min. Nieco powyżej 320° stop ciemnieje i staje się rzadki. Szybko wylewa się go na żelazną blachę z zagiętymi brzegami. Zakrzepłą masę rozdrabnia się w moździerzu i rozpuszcza w możliwie niewielkiej ilości wody. Ogrzewając roztwór zakwasza się go mieszaniną stęż. kwasu solnego i wody w równych objętościach (*3*). Po ostygnięciu wydziela się β-naftol w postaci bezbarwnych igieł. Odsączone kryształy przemywa się zakwaszoną wodą. Surowy produkt można przekrystalizować z wody słabo zakwaszonej kwasem solnym.

Wydajność czystego β-naftolu: ok. 10 g (ok. 70% wyd. teor.). Temperatura topnienia wynosi 122°.

Uwagi

1. Zamiast wodorotlenku sodowego można użyć 60 g wodorotlenku potasowego w 5 ml wody. β-Naftalenosulfonian sodu dodaje się w temp. 250°, przy czym właściwa reakcja zaczyna się już w temp. ok. 300°. W tej temperaturze utrzymuje się stop w ciągu 5—10 min., po czym podnosząc temperaturę do 310° kontynuuje się ogrzewanie jeszcze w ciągu 5 min. w celu zakończenia reakcji.

2. Do kontroli temperatury stosuje się termometr zaopatrzony w osłonę metalową. Termometr ten służy również jako mieszadło. Podczas ogrzewania trzeba chronić oczy i ręce przed odpryskami mieszaniny reakcyjnej: należy założyć okulary i rękawice!

3. Jeżeli otrzymany stop zawiera znaczną domieszkę substancji smolistych, postępuje się w następujący sposób: wodny roztwór surowego produktu ogrzewa się do wrzenia, a następnie zobojętnia 50-proc. kwasem siarkowym wobec papierka tiazolowego (barwiącego się w roztworze alkalicznym na czerwono).

Szybko odsącza się wydzielone zanieczyszczenia smoliste, a następnie zakwasza przesącz dalszą porcją 50-proc. kwasu siarkowego wobec papierka lakmusowego. Wydzielony β-naftol można jeszcze oczyścić przez

destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez destylację z parą wodną.

Gdyby zastosowanie powyższych sposobów oczyszczania zawiodło, β-naftol ekstrahuje się eterem z roztworu obojętnego. Roztwór eterowy suszy się bezw. siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu eteru otrzymuje się zupełnie czysty β-naftol.

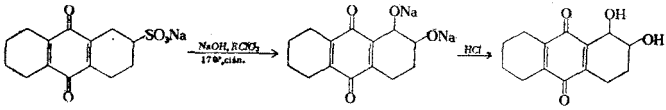
Metody otrzymywania

Podana metoda jest jedynym praktycznym sposobem otrzymywania β-naftolu [E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, **Braunschweig, 1930,** i inne podręczniki].

156. ALIZARYNA

(wymiana SO_3H na OH z jednoczesnym utlenieniem)

Opracowała A. Chodkowska



Odczynniki		Aparatura	
β-Antrachinonosulfonian sodowy (sól srebrzysta, patrz 55)	30 g	Kolba stożkowa	400 ml
Chloran potasowy	9 g	Lejek sitowy	
Wodorotlenek sodowy	120 g	Kolba ssawkowa	
Kwas solny		Moździerz	
		Łaźnia olejowa	
		Autoklaw	

W 110 ml wody rozpuszcza się 9 g (0,08 mola) dobrze sproszkowanego chloranu potasowego, 30 g (0,1 mola) soli sodowej kwasu β-antrachinonosulfonowego i 110 g (2,7 mola) wodorotlenku sodowego. Roztwór ogrzewa się w autoklawie w ciągu 25 godz. w temp. 170°. Po oziębieniu powstałą masę ekstrahuje się kilkakrotnie wodą (porcjami po 150 ml). Ekstrakt wodny sączy się i zakwasza kwasem solnym. Po ostudzeniu odsącza się wytrącony osad na lejku sitowym, przemywa bardzo dokładnie wodą i suszy w suszarce w temp. 100°.

Wydajność surowego produktu wynosi ok. 20 g (88% wyd. teor. w stosunku do użytej soli sodowej kwasu β-antrachinonosulfonowego).

Alizarynę można przekrystalizować z lod. kwasu octowego albo oczyszczać przez sublimację (*1*). Otrzymuje się błyszczące czerwone kryształy

o *tt.* 289°. Alizaryna rozpuszcza się w alkoholu i eterze oraz w wodnych roztworach NaOH lub KOH z zabarwieniem fioletowoniebieskim.

Uwagi

1. Pożądane jest przeprowadzenie sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność sublimacji pod zwykłym ciśnieniem jest niewielka.

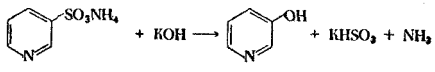
Metody otrzymywania

Powyższa metoda oparta jest na przepisie H. E. Fierz-Davida [Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1946, 298].

Alizarynę można otrzymać również przez stapianie kwasu β-antrachinonosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym [M. Dünschmann, Ber. **37**, 331 (1904); C. Liebermann, B. Pleus, Ber. **37**, 646 (1904)].

157. 3-HYDROKSYPIRYDYNA
(wymiana SO_3H na OH)

Opracowała H. Bojarska-Dahlig



Odczynniki		Aparatura	
Sól amonowa kwasu pirydynosulfonowego-3	44 g	Parownica niklowa lub tygiel	
Wodorotlenek potasowy	125 g	Gilza niklowa do termometru	
Kwas solny (d = 1,19)	220 g	Zlewki	500 ml, 250 ml
Kwas octowy lod.	50 g	Lejek sitowy	
Aceton	400 g	Kolba ssawkowa	
Węgiel aktywny	1 g	Kolba stożkowa	500 ml
		Kolba destylacyjna	500 ml
		Chłodnica Liebiga	

W parownicy niklowej (*1*) umieszczonej na łaźni piaskowej stapia się 125 g (2,24 mola) wodorotlenku potasowego. Gdy stop osiągnie temp. 180°, dodaje się porcjami 44 g (0,25 mola) soli amonowej kwasu pirydynosulfonowego-3. Po dodaniu każdej porcji zawartość parownicy miesza się ostrożnie łopatką niklową (*2*). Po dodaniu całej ilości soli należy jeszcze ogrzewać mieszaninę reakcyjną w temp. 180° w ciągu 3 godz. W miarę ogrzewania stop gęstnieje. Po zakończeniu reakcji prawie zestalony stop rozpuszcza się w zlewce poj. 500 ml w 250 ml wody i następnie dodaje powoli, mieszając bagietką szklaną, stęż. kwasu solnego do zaniku odczynu zasadowego wobec fenoloftaleiny. Potem dodaje się lod. kwasu octowego do odczynu kwaśnego wobec lakmusu. Roztwór pozostawia się

do ostygnięcia. Po paru godzinach odsącza się osad 3-hydroksypirydyny, przesącz zaś odparowuje prawie do sucha na łaźni wodnej. Osad 3-hydroksypirydyny zanieczyszczony jest solami nieorganicznymi, dla oczyszczenia ekstrahuje się go acetonem. W tym celu po wysuszeniu w temp. ok. 60° osad wsypuje się do kolby stożkowej poj. 500 ml i zadaje kolejno trzy razy po 100 ml acetonu. Zawartość kolby silnie się wstrząsa, a następnie po odstaniu za każdym razem dekantuje aceton znad osadu. Pozostałość po oddestylowaniu acetonu przelewa się na gorąco do parownicy porcelanowej. Po odpędzeniu resztek acetonu z łaźni wodnej i wysuszeniu pozostałości w temp. ok. 60° otrzymuje się przeciętnie 14,2 g krystalicznego produktu surowego, o zabarwieniu żółtawym, o *tt.* ok. 118°. Pozostałość po odparowaniu ługu pokrystalicznego rozdrabnia się i postępuje dalej analogicznie jak z 3-hydroksypirydyną zanieczyszczoną solami nieorganicznymi, używając do ekstrakcji łącznie 200 ml acetonu. Otrzymuje się przeciętnie jeszcze 4,8 g produktu surowego. Łączna wydajność 19 g surowej 3-hydroksypirydyny (80% wyd. teor.).

Produkt surowy krystalizuje się z wody z dodatkiem węgla aktywnego. Otrzymuje się prawie bezbarwne kryształy o *tt.* 124,5—125°.

3-Hydroksypirydynę można również oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

3-Hydroksypirydyna dobrze rozpuszcza się w wodzie, acetonie, octanie etylowym, trudniej — w eterze. Ze względu na obecność grupy fenolowej rozpuszcza się w mocnych zasadach, natomiast jako pochodna pirydyny rozpuszcza się także w mocnych kwasach.

3-Hydroksypirydyna daje charakterystyczne czerwone zabarwienie z wodnym roztworem chlorku żelazowego.

Uwagi

1. Parownicy niklowej nie można zastąpić miedzianą lub żelazną.

2. Stop silnie się pieni z powodu wydzielania się amoniaku. Reakcję należy wykonać pod wyciągiem używając okularów ochronnych.

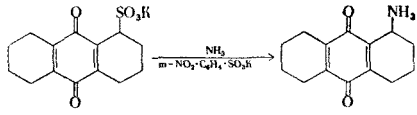
Metody otrzymywania

Podany sposób otrzymywania 3-hydroksypiryny oparty jest na metodzie Weidla-Murmanna [Monatsh. **16**, 749 (1895)], do której wprowadzono pewne modyfikacje [H. Bojarska-Dahlig, T. Urbański, Roczniki Chem. **26**, 158 (1952)].

3-Hydroksypirydynę można również otrzymać przez dwuazowanie 3-aminopirydyny i rozkład związku dwuazoniowego [R. Camps, Arch. Pharm. **240**, 345 (1902); F. Fried., Ber. **45**, 428 (1912)].

158. 1-AMINOANTRACHINON
(wymiana SO_3H na NH_2)

Opracował *S. Galinowski*



(1)

Odczynniki		Aparatura	
Sól ciężka (techn.) (patrz 54) (lub 987 g soli 100-proc.)	1100 g	Autoklaw stalowy z mieszadłem 5 l na ciśn. 40 at	
m-Nitrobenzenosulfonian potasowy	500 g	Garnek emaliowany	15 l
Amoniak, roztwór 25-proc.	2,5 l	Lejek sitowy ϕ 20 cm	
Kwas solny		Kolba ssawkowa	
Anilina	500 g	Kolba kulista	1 l
Alkohol metylowy			

Do stalowego autoklawu z mieszadłem, na ciśnienie robocze 40 at, poj. 5 l załadowuje się 1100 g techn. soli ciężkiej lub 987 g soli 100-proc. (tj. 3 mole), 500 g soli potasowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego (*2*) i 2,5 l 25-proc. roztworu amoniaku. Autoklaw zamyka się szczelnie, uruchamia mieszadło i w ciągu 2 godz. podnosi temperaturę do 170°. Temperaturę utrzymuje się na tym samym poziomie w ciągu 50 godz. Ciśnienie w autoklawie wynosi 25 at.

Z kolei chłodzi się autoklaw do temp. 50° i przez ostrożne otwarcie wentyla wypuszcza gazy (głównie amoniak) odprowadzając je do wentylatora. Następnie otwiera się autoklaw i przesącza masę reakcyjną. W osadzie pozostaje 1-aminoantrachinon w postaci ciemnoczerwonych kryształów o połysku metalicznym; do przesączu koloru wiśniowoczerwonego przechodzą wszystkie produkty uboczne. Osad przemywa się starannie wodą, a przesącz wylewa. W celu oczyszczenia osad 1-aminoantrachinonu zawiesza się w 10 l wody w garnku emaliowanym, zakwasza kwasem solnym do odczynu słabokwaśnego wobec papierka kongo, ogrzewa do temp. 80—90° i sączy ponownie na gorąco (*3*).

Po przemyciu 1-aminoantrachinonu suszy się go w temp. 100°.

Wydajność: 400—450 g (60—67% wyd. teor.); *tt.* 242°.

W celu otrzymania produktu chemicznie czystego surowy 1-aminoantrachinon krystalizuje się z aniliny podobnie jak 2-aminoantrachinon. 100 g 1-aminoantrachinonu rozpuszcza się w 500 g aniliny w temp. 170—180° i sączy na gorąco. Po oziębieniu do temperatury pokojowej z przesączu wykrystalizowuje 1-aminoantrachinon. Odsącza się go, przemywa starannie alkoholem metylowym i suszy.

Wydajność: 85—90 g czystego 1-aminoantrachinonu w postaci ciemnoczerwonych kryształów o zielonkawym połysku metalicznym i *tt.* 246°.

Uwagi

1. 1-Aminoantrachinon otrzymuje się przez aminowanie soli ciężkiej amoniakiem w podobny sposób jak aminowanie soli srebrzystej na 2-aminoantrachinon (patrz 2-Aminoantrachinon).

2. Rola soli potasowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego jest analogiczna do roli kwasu arsenowego podczas otrzymywania 2-aminoantrachinonu (patrz **159**).

Sole alkaliczne kwasu *m*-nitrobenzenosulfonowego otrzymuje się przez sulfonowanie nitrobenzenu za pomocą 25-proc. oleum i wysolenie. Są one artykułami handlowymi, które stosuje się w przemyśle włókienniczym pod różnymi nazwami (niemiecki Ludigol, krajowy Nitrol SK itp.).

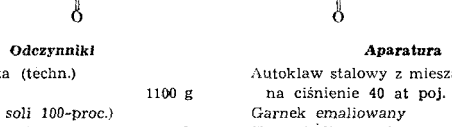
3. 1-Aminoantrachinon w środowisku wodnym nie tworzy soli z kwasami mineralnymi i nie przechodzi do roztworu.

Metody otrzymywania

1-Aminoantrachinon otrzymuje się przez ogrzewanie soli potasowej kwasu 1-antrachinonosulfonowego z wodnym roztworem amoniaku [Schmidt, Ber. **37**, 70 (1904); pat. niem. 175024, Chem. Zentr. **1906**, II, 1465]. Patrz również prep. **62**.

159. 2-AMINOANTRACHINON
(wymiana SO_3H na NH_2)

Opracował S. Galinowski



Odczynniki		*Aparatura*	
Sól srebrzysta (techn.) (patrz **55**)	1100 g	Autoklaw stalowy z mieszadłem na ciśnienie 40 at poj.	5 l
(lub 984 g soli 100-proc.)		*Garnek emaliowany*	15 l
Amoniak, roztwór 25-proc.	2,5 l	Kolba kulista z chłodnicą powietrzną	1 l
Anilina	500 g	Lejek sitowy ⌀ 10—20 cm	
Alkohol metylowy	200 ml	Kolba ssawkowa	1,5 l
Kwas arsenowy w ilości odpowiadającej 345 g As_2O_5 albo arszenik	300 g	Kolba kulista	5 l
Chloran sodowy	108 g	Wkraplacz	500 ml
Kwas solny		Parownica	5 l

Do stalowego autoklawu z mieszadłem poj. 5 l, na ciśnienie robocze 40 at (*1*) załadowuje się 1100 g soli srebrzystej techn. lub 984 (3 mole) soli 100-proc., dodaje kwasu arsenowego w ilości odpowiadającej 1,5 mola As_2O_5 (*2*) i wlewa 2,5 l 25-proc. roztworu amoniaku. Ogólna objętość masy reakcyjnej wynosi 4 l i nie może być większa.

Autoklaw zamyka się szczelnie, uruchamia mieszadło i ogrzewa stopniowo tak, aby temperatura podniosła się w ciągu 2 godz. do 180°. Temperaturę tę utrzymuje się na jednakowym poziomie w ciągu 30 godz. Ciśnienie w autoklawie utrzymuje się w granicach 28—32 at. Po upływie przewidzianego okresu czasu reakcja praktycznie jest ukończona; przerywa się ogrzewanie i masę reakcyjną chłodzi do temp. 50°. Z kolei przez ostrożne otwarcie zaworu spustowego doprowadza się ciśnienie wewnątrz autoklawu do ciśnienia atmosferycznego a uchodzące gazy (głównie amoniak) kieruje się do wyciągu.

Następnie autoklaw otwiera się i utworzony pomarańczowy 2-aminoantrachinon odsącza od brunatnoczerwonego przesączu. Osad przemywa się wodą, a przesącz zawierający nadmiar amoniaku, całkowitą ilość użytych związków arsenowych i produkty uboczne odrzuca się. W celu oczyszczenia zawiesza się osad 2-aminoantrachinonu w 10 l wody w garnku emaliowanym, zakwasza kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo i ogrzewa do temp. 80—90° (*3*). Gorącą zawiesinę odsącza się ponownie. Osad 2-aminoantrachinonu przemywa się wodą i suszy w temp. 100°.

Wydajność: 500—600 g 2-aminoantrachinonu (75—85% wyd. teor.) w postaci jaskrawopomarańczowych kryształów o *tt.* 302°.

W celu otrzymania produktu czystego rozpuszcza się 100 g 2-aminoantrachinonu w kolbie z chłodnicą powietrzną poj. 1 l w 500 g aniliny w temp. 170—180° i sączy szybko na gorąco przez ogrzany lejek sitowy o możliwie dużej powierzchni (ϕ 10—20 cm) do ogrzanej kolby ssawkowej poj. 1,5 l (*4*). W osadzie pozostaje nieznaczna ilość zanieczyszczeń nieorganicznych. Całą operację należy przeprowadzać pod wyciągiem z dala od ognia.

Przesącz oziębia się do temperatury pokojowej, przy czym 2-aminoantrachinon wykrystalizowuje pod postacią pomarańczowych, włóknistych kryształów, które odsącza się od ługu pokrystalicznego, przemywa alkoholem metylowym (200 ml) i suszy.

Wydajność: 85—90 g czystego 2-aminoantrachinonu.

Uwagi

1. Praca w autoklawach połączona jest zawsze z pewnym niebezpieczeństwem i dlatego autoklaw powinien być starannie obsługiwany. Ze

względu na amoniak należy przestrzegać, aby w autoklawie nie było części mosiężnych (manometr).

2. Rola kwasu arsenowego polega na utlenieniu siarczynu powstającego podczas reakcji aminowania. Siarczyn działa redukująco i rozkładowo na sól srebrzystą zmniejszając wydajność 2-aminoantrachinonu. W celu przygotowania kwasu arsenowego najlepiej jest stosować arszenik jako materiał wyjściowy i utleniać go chloranem sodowym (lub potasowym) w obecności małej ilości kwasu solnego, który działa katalitycznie [Ullmann, wyd. II T. I str. 590].

Np. 300 g arszeniku (1,5 mola) zawiesza się w 3 l wody, zakwasza kwasem solnym do odczynu słabo kwaśnego wobec papierka kongo i ogrzewa do wrzenia. Do wrzącej zawiesiny wkrapla się w ciągu 1 godz. roztwór 108 g (1 mol) $NaClO_3$ w 300 ml wody. Arszenik stopniowo przechodzi do roztworu z wytworzeniem kwasu arsenowego. Pod koniec wkraplania masa reakcyjna lekko żółknie wskutek wydzielania się wolnego chloru. Świadczy to o zakończeniu reakcji. Podczas wkraplania chloranu należy postępować bardzo ostrożnie, ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna i masa reakcyjna może wykipieć; poza tym związki arsenowe należą do najsilniejszych trucizn. Otrzymany roztwór kwasu arsenowego wraz z solami sodu odparowuje się w parownicy do objętości ok. 500 ml i tak otrzymany syrop stosuje się wprost do aminowania.

3. Charakter zasadowy 2-aminoantrachinonu jest tak słaby, że w środowisku wodnym nie tworzy on soli z kwasami mineralnymi i nie przechodzi do roztworu.

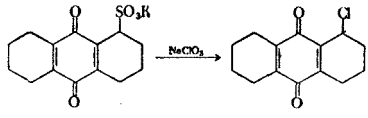
4. Operację należy wykonać w aparaturze ze szkła wysokogatunkowego (Pyrex, Jena).

Metody otrzymywania

2-Aminoantrachinon otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu 2-antrachinosulfonowego z wodnym roztworem amoniaku [V. Perger, Ber. **12**, 1567, (1879)]. Patrz również prep. **62**.

160. 1-CHLOROANTRACHINON
(wymiana SO_3H na Cl)

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki

Sól potasowa kwasu antrachinonosulfonowego-1 (patrz **54**) 16,3 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami **1,5 l**
Chłodnica zwrotna

Chloran sodowy	16,3 g	Wkraplacz Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym Lejek sitowy Kolba ssawkowa

16,3 g (0,05 mola) soli potasowej kwasu antrachinonosulfonowego-1 rozpuszcza się w 750 ml wody w kolbie z trzema szyjami poj. 1,5 l zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym oraz chłodnicę zwrotną i termometr. Miesza się energicznie w ciągu ok. 15 min., po czym ogrzewa roztwór do wrzenia. Wtedy bardzo wolno dodaje się z wkraplacza 16,3 g (0,15 mola) chloranu sodowego rozpuszczonego w 125 ml wody (*1*). Po dodaniu pierwszych kropli chloranu z roztworu zaczynają wypadać żółte, igiełkowate kryształki 1-chloroantrachinonu. Po dodaniu całkowitej ilości chloranu sodowego utrzymuje się zawartość kolby w stanie wrzenia jeszcze w ciągu ok. 1,5 godz. przez cały czas energicznie mieszając, po czym odsącza się wytrącony osad na lejku sitowym, przemywa go kilkakrotnie gorącą wodą i suszy.

Wydajność: 11,8 g (ok. 94,5% wyd. teor.).

1-Chloroantrachinon otrzymuje się w postaci żółtych, igiełkowatych kryształków o *tt.* 161—162°. Ma on duże zastosowanie do otrzymywania barwników kadziowych.

Uwagi

1. Podczas wkraplania chloranu sodowego należy zwrócić baczną uwagę na szybkość reakcji. Zbyt szybkie wkraplanie jest szkodliwe zarówno dla wydajności reakcji, jak i dla bezpieczeństwa.

Metody otrzymywania

1-Chloroantrachinon można otrzymać przez działanie chloru na sól potasową kwasu antrachinonosulfonowego-1 [pat. niem. 205195, Chem. Zentr. **1909**, I, 414] lub z 1-aminoantrachinonu przez dwuazowanie i rozkład powstałego związku dwuazoniowego w obecności CuCl i HCl [pat. niem. 131538, Chem. Zentr. **1902**, I, 1342)].

161. 2-NAFTYLOAMINA
(wymiana OH na NH_2 metodą Bucherera)

Opracował M. Russocki

$$\beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot OH \xrightarrow{(NH_4)_2SO_3,\ NH_3} \beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot NH_2$$

Odczynniki		Aparatura
β-Naftol (patrz 155)	72 g	Autoklaw stalowy z mieszadłem
Amoniak, roztwór 20-proc.	210 g	propellerowym i łaźnią
Dwutlenek siarki z butli	50 g	olejową, na 20 at

Kwas solny (nie zawierający H_2SO_4) 30-proc.	60 g	Zlewka	1 l i 1,5 l
Wodorotlenek sodowy	35 g	Lejek sitowy ⌀ 15 cm	
Lód	200 g	Kolba ssawkowa	2 l

Do autoklawu wprowadza się 120 g 20-proc. roztworu amoniaku i siarczyn amonowy (*1*), następnie wsypuje się 72 g (0,5 mola) β-naftolu, autoklaw zamyka i uruchamia mieszadło. Całość ogrzewa się w ciągu 8 godz. do temp. 150—155° wewnątrz autoklawu, przy czym ciśnienie dochodzi do 10 at. Następnie autoklaw pozostawia się do oziębienia i wykrystalizowany produkt odsącza się, myje wodą i proszkuje w moździerzu.

Otrzymaną surową β-naftyloaminę rozpuszcza się na gorąco w zlewce zawierającej 700 ml wody i 60 g stęż. kwasu solnego i odsącza na gorąco nieznaczną ilość β-naftolu oraz produktów ubocznych (dwunaftyloaminy). Z przesącza strąca się β-naftyloaminę przez ostrożne zalkalizowanie roztworem NaOH lub węglanem sodowym, w temperaturze nie przekraczającej 50°. Wydzielony drobno krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym, wymywa ciepłą wodą i suszy w temp. 50°.

Wydajność: 60—65 g (ok. 83,6—90% wyd. teor.) β-naftyloaminy o *tt.* 110°.

Uwagi

1. Siarczyn amonowy otrzymuje się z 20 g. 20-proc. roztworu amoniaku. Ziębiąc roztwór lodem nasyca się go dwutlenkiem siarki aż do zniknięcia zapachu amoniaku. Roztwór nie może być kwaśny. Całą ilość otrzymanego siarczynu amonowego wprowadza się do autoklawu.

Metody otrzymywania

β-Naftyloaminę otrzymuje się przez ogrzewanie pod ciśnieniem β-naftolu z siarczynem amonowym i amoniakiem [Bucherer, J. prakt. Chem. (2) **69**, 88 (1904); pat. niem. 117471, Chem. Zentr. **1901**, I, 349].

XXII. DWUAZOWANIE I REAKCJE ZWIĄZKÓW DWUAZOWYCH

Opracował M. Kowalski

Dwuazowaniem nazywamy reakcję zachodzącą między kwasem azotawym a solą pierwszorzędowej aminy aromatycznej z kwasem mineralnym, według równania

$$[ArNH_3]X + HNO_2 \longrightarrow [ArN_2]X + 2\,H_2O \qquad [1]$$

Ar — rodnik arylowy
X — reszta kwasowa

Reakcja ta jest charakterystyczna dla amin aromatycznych. Nieliczne alifatyczne związki dwuazowe otrzymuje się w inny sposób. Związki dwuazowe można otrzymać także przez działanie azotynów alkilowych, np. azotynu amylowego na aminy aromatyczne

$$[ArNH_3]X + Alk \cdot ONO \longrightarrow [ArN_2]X + Alk \cdot OH + H_2O \qquad [2]$$

lub przez działanie hydroksyloaminy na związki nitrozowe. Znaczenie przemysłowe ma wyłącznie reakcja [1] używana powszechnie także w laboratoriach, natomiast do otrzymywania stałych związków dwuazowych stosuje się przeważnie reakcję [2]. Do dwuazowania nie używa się wolnego kwasu azotawego ze względu na jego nietrwałość, lecz kwasu azotawego in statu nascendi wywiązywanego z azotynu sodowego i kwasu mineralnego (najczęściej kwasu solnego lub siarkowego). Zdwuazowanie jednego mola aminy wymaga teoretycznie 1 mola azotynu sodowego i dwóch moli kwasu mineralnego jednozasadowego. Jeden mol kwasu potrzebny jest do wytworzenia soli aminy, a drugi — do wytworzenia kwasu azotawego:

$$ArNH_2 + HX \longrightarrow [ArNH_3]X$$
$$[ArNH_3]X + NaNO_2 + HX \longrightarrow [ArN_2]X + 2\,H_2O + NaX$$

W praktyce stosuje się znacznie większe ilości kwasu mineralnego, niż to wynika z równania stechiometrycznego.

Stosowany nadmiar kwasu zależy od łatwości tworzenia się związków dwuazoaminowych łatwo powstających w środowisku słabo kwaśnym

$$[ArN_2]X + ArNH_2 \longrightarrow ArNH{-}N{=}N{-}Ar + HX$$

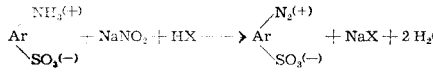
Związek dwuazoaminowy pod wpływem kwasu mineralnego ulega rozszczepieniu na sól dwuazoniową i sól aminy

$$ArNH{-}N{=}N{-}Ar + 2\,HX \longrightarrow [ArN_2]X + [ArNH_3]X$$

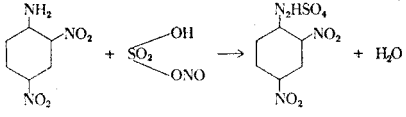
W środowisku słabo kwaśnym może także następować sprzęganie związku dwuazowego z aminą na związek azowy, który nie ulega już rozszczepieniu pod wpływem nadmiaru kwasu mineralnego

$$[ArN_2]X + ArNH_2 \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}ArNH_2 + HX$$

Do dwuazowania kwasów aryloaminosulfonowych wystarcza jeden mol kwasu mineralnego, ponieważ wolna grupa sulfonowa zastępuje jeden mol kwasu mineralnego

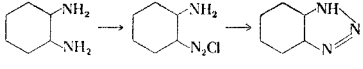


Słabo zasadowe aminy z podstawnikami drugiej klasy w położeniu orto lub para do grupy aminowej trudno się dwuazują, np. 2.4-dwunitroanilina ulega dwuazowaniu dopiero pod wpływem kwasu nitrozylosiarkowego



1,2- i 2,1-Aminonaftole, ich kwasy sulfonowe i inne ich pochodne w podanych warunkach nie ulegają dwuazowaniu, gdyż pod wpływem kwasu azotawego w środowisku kwaśnym łatwo utleniają się do o-chinonów. Dwuazuje się je w postaci soli z kwasem organicznym, a ich pochodne sulfonowe — jako wolne kwasy w obecności równocząsteczkowej ilości siarczanu cynkowego lub niewielkich ilości siarczanu miedziowego. Prawdopodobnie siarczan cynkowy tworzy sól zespoloną odporną na utlenienie.

Obydwie grupy aminowe przy jednym pierścieniu benzenowym można zdwuazować w specjalnych warunkach, np. przez rozpuszczenie aminy w stęż. kwasie fosforowym lub lod. kwasie octowym i następnie przez działanie kwasem nitrozylosiarkowym. W ten sposób dwuazuje się fenylenodwuaminy. W zwykłych warunkach dwuazowanie o-fenylenodwuaminy prowadzi do otrzymania benzotriazolu



Sprzęganie się drugiej grupy aminowej przebiega szybciej aniżeli jej dwuazowanie. To samo dotyczy p-fenylenodwuaminy oraz 1,2-, 2,3- i 1,8-naftylenodwuaminy.

Zwykłe dwuazowanie m-dwuamin daje produkty sprzęgania związku *bis*-dwuazoniowego z *m*-dwuaminą, będące brunatnymi barwnikami zasadowymi.

W 1,4-naftylenodwuaminie nie udało się zdwuazować obydwóch grup NH_2.

Trójaminy z grupami aminowymi przy jednym pierścieniu benzenowym dają z kwasem azotawym tylko produkty zesmolenia.

Do otrzymywania związków dwuazowych używa się najczęściej aminowych pochodnych benzenu, naftalenu, antrachinonu, kwasów aminobenzeno- i naftalenosulfonowych. Handlowe produkty, jak anilina, toluidyny, ksylidyny, p-nitroanilina, benzydyna, tolidyna, α-naftyloamina, β-naftyloamina, są wysokoprocentowe i zwykle uznawane są za 100-proc. Natomiast kwasy aminosulfonowe nie są produktami 100-proc., gdyż najczęściej zawierają domieszki siarczanu lub chlorku sodowego. Dlatego przed dwuazowaniem należy oznaczyć zawartość czystego kwasu aminosulfonowego w technicznym produkcie przez dwuazowanie azotynem sodowym o ściśle określonym mianie wobec wskaźnika-papierka jodoskrobiowego [J. S. Turski, Barwniki azowe, CUSZ, 1950, 232].

DWUAZOWANIE

Reakcję dwuazowania przeprowadza się w grubościennej zlewce lub garnku kamionkowym, zaopatrzonej w termometr zanurzony w cieczy i mieszadło (najlepiej używać mieszadła zalecanego przez J. S. Turskiego l. c. str. 488).

W czasie dwuazowania konieczne jest stałe mieszanie w celu uniknięcia przegrzewań lokalnych. Ponieważ dwuazowanie wymaga na ogół niskiej temperatury, więc zlewkę okłada się z zewnątrz lodem, a do roztworu w razie potrzeby wrzuca się kawałki lodu. W przypadkach, w których konieczne jest powolniejsze dodawanie roztworu azotynu sodowego, należy wkraplać go pod powierzchnię cieczy. Dwuazowanie trzeba prowadzić w ten sposób, aby nie pojawiały się brunatne dymy tlenków azotu nad powierzchnią roztworu. Kontrola reakcji dwuazowania polega na stwierdzeniu obecności kwasu mineralnego i kwasu azotawego za pomocą papierków kongo oraz jodoskrobiowych. Papierki kongo nie zmieniają barwy pod wpływem działania utworzonych soli amin, natomiast zabarwiają się na niebiesko pod wpływem silnych kwasów (mineralnych). Papierki jodoskrobiowe zabarwiają się na niebiesko pod wpływem wolnego kwasu azotawego oraz innych środków utleniających.

Kroplę roztworu przenosi się na papierek kongo i papierek jodoskrobiowy. W przypadku prawidłowego przebiegu dwuazowania papierek kongo zabarwia się na niebiesko, a papierek jodoskrobiowy powinien

przybrać szaroniebieskie zabarwienie. Znaczny nadmiar azotynu zabarwia papierek na ciemnobrunatno. Jeżeli po dodaniu całkowitej ilości azotynu występuje intensywnie zabarwiona plama na papierku jodoskrobiowym, to należy usunąć nadmiar kwasu azotawego przez dodanie kwaśnego roztworu aminy. Jeżeli ilość azotynu jest niewystarczająca, to należy dodać azotynu aż do uzyskania trwałego zabarwienia na papierku jodoskrobiowym.

Papierki jodoskrobiowe ze względu na ich wrażliwość należy przechowywać w ciemnych słoikach szczelnie zamkniętych. Nie należy również wykonywać próby na tej części papierka, która stykała się z ręką.

Jeżeli podczas dwuazowania ilość kwasu mineralnego okazała się niewystarczająca, należy go dodać natychmiast, aby nie dopuścić do powstania związku dwuazoaminowego. W niektórych przypadkach związki dwuazoaminowe można rozłożyć przez dodanie kwasu (rozpuszczenie się barwnego osadu).

Roztworu związków dwuazowych nie należy nigdy pozostawiać na dłuższy okres czasu, należy chronić go przed bezpośrednim działaniem światła słonecznego.

Znamy kilka sposobów dwuazowania w zależności od rodzaju aminy. Aminy o charakterze silnie zasadowym, których sole nie hydrolizują w rozcieńczonych kwasach mineralnych, można dwuazować w następujący sposób:

1 mol aminy zadaje się 3—4-krotną ilością wody i 2,5 molami kwasu solnego. Roztwór chłodzi się lodem do temp. 0°. Energicznie mieszając dodaje się w ciągu ok. 10 min. 1 mol azotynu sodowego w postaci 30-proc. roztworu. Temperatura końcowa roztworu powinna wynosić 0—2°. W ten sposób można dwuazować: anilinę, toluidyny, ksylidyny, alkoksyaminy, aminofenole oraz m-chloro- i m-nitroaminy.

Benzydynę i jej pochodne (o-tolidyna, o-dwuanizydyna) oraz naftyloaminy dwuazuje się w sposób następujący:

1 mol aminy miesza się z wodą, dolewa kwasu solnego w ilości nieco większej od ilości wymaganej do wytworzenia soli z każdą grupą aminową. Następnie ogrzewa się do temp. 80—90°; po rozpuszczeniu aminy roztwór studzi się lodem do temp. 0—5° i wlewa drugą taką samą porcję kwasu solnego. Następnie wprowadza się roztwór azotynu w ciągu 10—15 min. w temp. około 5—10°.

W celu ukończenia dwuazowania po dodaniu azotynu roztwór należy mieszać jeszcze w ciągu ok. 0,5 godz. Do dwuazowania benzydyny nie należy używać kwasu solnego zanieczyszczonego kwasem siarkowym ze względu na to, że siarczan benzydyny jest trudno rozpuszczalny.

Słabo zasadowe aminy, np. p- i o-nitroaniliny, których sole hydrolizują

w roztworze rozc. kwasu solnego i łatwo dają związki dwuazoaminowe, dwuazuje się w sposób następujący:

1 mol aminy zadaje się 2,5 molami kwasu solnego i ogrzewa do rozpuszczenia. Następnie roztwór, silnie mieszając, wylewa się cienkim strumieniem na drobno tłuczony lód z wodą (temp. 0°) i dodaje od razu 1 mol suchego azotynu sodowego lub odpowiednią ilość stężonego roztworu. Roztwór powinien zawierać stale niewielki nadmiar kwasu azotawego. Po wlaniu azotynu należy mieszać jeszcze około 0,5 godz. w celu wyklarowania się roztworu. Prawidłowo zdwuazowany roztwór powinien być przezroczysty. W razie obecności niewielkiej ilości osadu należy go odsączyć. Dla łatwiejszego zdwuazowania ilość kwasu solnego można zwiększyć do 3 moli.

Do dwuazowania amin, których sole hydrolizują całkowicie w rozc. kwasie solnym, stosuje się kwas nitrozylosiarkowy w roztworze stęż. kwasu siarkowego. Kwas nitrozylosiarkowy otrzymuje się przez wprowadzenie stałego azotynu sodowego do stęż. kwasu siarkowego. Jako przykład może służyć dwuazowanie 2,4-dwunitroaniliny.

Obliczoną stechiometrycznie ilość azotynu sodowego wprowadza się powoli do 35—40-krotnej ilości stęż. kwasu siarkowego tak, aby temperatura roztworu nie przekroczyła 10°. Następnie mieszając całość ogrzewa się powoli do temp. 70°, po czym studzi do temperatury pokojowej. Po oziębieniu wprowadza się równoważną ilość dwunitroaniliny i miesza tak długo, aż w pobranej próbce po wlaniu do wody z lodem przestanie pojawiać się osad wolnej aminy. Roztwór wylewa się na lód, przy czym jego ilość musi być tak dobrana, aby końcowe stężenie kwasu wynosiło ok. 25%. Mniejsze stężenie kwasu może spowodować wymianę grupy nitrowej na hydroksylową. Po wlaniu do wody ciecz odsącza się od niewielkiej ilości powstałego osadu. Tak otrzymany roztwór powinien być użyty natychmiast do dalszej przeróbki.

W ten sposób można dwuazować aminy takie jak np. trójchloroaniliny, czterochloroaniliny, dwuchloronitroaniliny i aminoantrachinony.

Kwasy aminobenzenosulfonowe oraz kwasy aminonaftolosulfonowe, w których grupy aminowe i hydroksylowe nie znajdują się w położeniu *orto-* lub *para* względem siebie, dwuazuje się w sposób następujący:

1 mol kwasu rozpuszcza się w wodzie o temp. 50° z równoważną ilością węglanu sodowego, aby otrzymać roztwór 10—15-proc. Następnie roztwór studzi się lodem do temp. 5—10° i przez dodanie 2,5 mola kwasu solnego wytrąca się wolny kwas sulfonowy w postaci drobnokrystalicznej zawiesiny nadającej się do dwuazowania. Wytrącony kwas dwuazuje się jednym molem azotynu sodowego w postaci 30-proc. roztworu. Dwuazowanie trwa zwykle 10—30 min. Kwasy aminobenzenosulfonowe dwuazuje się w temp. 0—5°, kwasy zaś naftyloaminosulfonowe — w temp. 10—15°

Kwasy amino- i aminonaftolosulfonowe trudno rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach, których związki dwuazowe również trudno się rozpuszczają, dwuazuje się w sposób następujący:

W roztworze soli sodowej tych kwasów rozpuszcza się równoważną ilość azotynu sodowego i całość wlewa się powoli do ostudzonego lodem rozc. kwasu mineralnego. W ten sposób dwuazuje się kwas benzydyno-2, 2'-dwusulfonowy oraz kwas 2-amino-8-hydroksynaftalenosulfonowy-6 (kwas Gamma).

Kwasy aminokarboksylowe dające rozpuszczalne sole z kwasami mineralnymi rozpuszcza się na gorąco w 1,5 mola rozc. kwasu solnego, następnie roztwór studzi się lodem i dwuazuje podobnie jak kwasy naftyloaminosulfonowe.

REAKCJE ZWIĄZKÓW DWUAZOWYCH Z WYDZIELENIEM AZOTU

Związki dwuazowe łatwo ulegają rozkładowi. Jeżeli reakcję rozkładu prowadzi się w odpowiednich warunkach, to grupę N_2X można zastąpić grupą hydroksylową, nitrylową oraz chlorem, bromem, jodem itp. Wszystkie reakcje tego rodzaju zachodzą z wydzieleniem azotu.

Reakcja zamiany grupy N_2X przez grupę hydroksylową

$$ArN_2X + H_2O \longrightarrow ArOH + HX + N_2$$

prowadzi do otrzymywania fenoli i przebiega już w temperaturze zwykłej. W preparatyce prowadzi się ją ogrzewając kwaśny roztwór soli dwuazoniowej. W obecności kwasu solnego mogą powstawać ubocznie chloropochodne, natomiast rozkład azotanów dwuazoniowych prowadzi do nitrowych pochodnych fenoli.

Reakcja zamiany grupy N_2X na OH przebiega z dużą wydajnością dla związków dwuazoniowych otrzymywanych z amin nie zawierających podstawników drugiej klasy w pierścieniu. Podstawniki drugiej klasy, szczególnie w położeniu orto i para do grupy aminowej, zwiększają trwałość związków dwuazoniowych. Znane są sole dwuazoniowe, które nie rozkładają się w roztworach wodnych nawet w temp. 100°, np. pochodne α-aminoantrachinonu.

Reakcję przeprowadza się zwykle w ten sposób, że aminę zdwuazowaną rozkłada się w roztworze kwasu solnego lub siarkowego o takim stężeniu, aby temperatura wrzenia wynosiła 130—160°. Ponieważ kwas siarkowy o większym stężeniu działa stabilizująco na związki dwuazoniowe, można użyć bardziej rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego i w celu zwiększenia temperatury roztworu można dodać siarczanu sodowego. Większe stężenie kwasu może powodować również sulfonowanie. Jako katalizator przyśpieszający rozkład soli dwuazoniowych stosuje się także siarczan miedziowy. Aby powstający fenol przez zetknięcie się ze

związkiem dwuazoniowym nie ulegał reakcjom ubocznym, usuwa się go ze środowiska reakcji przez dodanie obojętnych rozpuszczalników organicznych. Szybkość dodawania roztworu soli dwuazoniowej do kwasu siarkowego należy tak regulować, aby w mieszaninie reakcyjnej nie można było wykryć związku dwuazoniowego lub najwyżej niewielką jego ilość (próba sprzęgania). Całkowity zanik reakcji stwierdzającej obecność związku dwuazoniowego świadczy o ukończeniu rozkładu.

Nagromadzenie się związku dwuazoniowego w mieszaninie kwasu siarkowego sprzyja ubocznej reakcji sprzęgania.

Po reakcji fenol wyodrębnia się z mieszaniny przez odsączenie (jeżeli jest stały), przez destylację z parą wodną (jeżeli jest lotny), a najczęściej przez ekstrakcję.

Zamiana grupy dwuazoniowej na chlor następuje już podczas ogrzewania roztworów chlorków dwuazoniowych w kwasie solnym, jednak nie przebiega ona z dużą wydajnością.

Zastosowanie chlorku miedziawego jako katalizatora (Sandmeyer) pozwala na znaczne zwiększenie wydajności.

$$ArN_2Cl \xrightarrow[HCl]{Cu_2Cl_2} ArCl + N_2$$

Zwykle stosuje się 10-proc. roztwór chlorku miedziawego w kwasie solnym (rozpuszczalny kwas chloromiedziawy $H_3[CuCl_4]$), a nawet roztwór chlorku miedziawego i chlorku sodowego (tworzy się rozpuszczalna sól podwójna).

Kwasu solnego używa się w ilości 4—6 moli na 1 mol aminy. Ilość chlorku miedziawego waha się od 0,2 do 0,33 mola, a nawet do 1 mola na mol aminy. Na szybkość reakcji wpływa obecność podstawników w pierścieniu. Dodatni wpływ na szybkość i wydajność reakcji ma grupa nitrowa, a także chlorowiec w położeniach orto i para; grupy CH_3, a jeszcze bardziej grupy OCH_3 itp. w tych samych położeniach wpływają ujemnie na szybkość i wydajność reakcji.

Roztwór soli dwuazoniowej wlewa się do roztworu chlorku miedziawego, najczęściej ogrzanego. Temperatura rozkładu zależy od budowy związku. Jeżeli produkt jest lotny z parą wodną, to reakcję należy prowadzić pod chłodnicą zwrotną lub wytwarzającą się chlorowcopochodną oddestylowywać od razu z parą wodną.

W celu otrzymania bromopochodnych dwuazowanie amin przeprowadza się w kwasie siarkowym lub w kwasie bromowodorowym, a jako katalizator stosuje się bromek miedziawy.

Reakcja zamiany grupy N_2X na jod przebiega z dobrą wydajnością już przez dodanie jodku sodowego lub potasowego do kwaśnego roztworu siarczanu dwuazoniowego.

Zamiana grupy dwuazoniowej na grupę cyjanową nie przebiega przez działanie kwasu cyjanowodorowego na związki dwuazowe, dopiero wobec cyjanku miedziawego przebiega ona z dobrą wydajnością

$$ArN_2Cl \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} ArCN + N_2$$

Do reakcji używa się cyjanku sodowego lub potasowego potrzebnego do wytworzenia rozpuszczalnej soli zespolonej $Na_3[Cu(CN)_4]$. Na 1 mol aminy stosuje się więcej niż 1 mol soli miedziawej w postaci cyjanku zespolonego, cyjanku sodowego lub potasowego ok. 3—4 moli na 1 mol aminy.

Dwuazowanie amin przeprowadza się w roztworze kwasu solnego i otrzymany roztwór po zobojętnieniu wlewa się do roztworu cyjanku miedziawego w odpowiedniej temperaturze, w której przechodzi on natychmiast w nitryl. Ujemny wynik próby sprzęgania (np. z solą R) świadczy o ukończeniu reakcji. Nitryle z mieszaniny reakcyjnej wyodrębnia się przez ekstrakcję lub destylację z parą wodną. Nitryle zawierające grupę sulfonową lub karboksylową wydziela się z mieszaniny reakcyjnej dopiero po usunięciu soli miedzi i nadmiaru cyjanków. Przez działanie czterosiarczku sodowego przeprowadza się sole miedzi w nierozpuszczalny siarczek miedzi, a nadmiar cyjanku — w rodanek. Po odsączeniu siarczku miedzi sól sodową kwasu cyjanosulfonowego wysala się z roztworu solą kuchenną lub wytrąca się wolny kwas nitrylosulfonowy za pomocą kwasu mineralnego.

162. FENOL

Opracował J. Ciechanowski

$$[C_6H_5NH_3]^+ HSO_4^- \xrightarrow[H_2SO_4]{NaNO_2} [C_6H_5N \equiv N]^+ HSO_4^- \xrightarrow[50^0]{H_2O} C_6H_5OH + N_2\uparrow + H_2SO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Anilina (patrz **184** i **185**)	18,6 g	Zlewka grubościenna lub kubek porcelanowy	500 ml
Kwas siarkowy, stęż. (20 ml)	36,8 g	Kolba kulista	500 ml
Azotyn sodowy	14,5 g	Kolba destylacyjna	25 ml
Sól kuchenna	15 g	Kolba stożkowa	200 ml
Eter	120 ml	Wkraplacz	100 ml
Siarczan sodowy	15 g	Rozdzielacz	600 ml
Lód		Zestaw do destylacji z parą wodną	

Do zlewki grubościennej (lub do kubka porcelanowego) poj. 500 ml wlewa się 100 ml wody i mieszając dodaje się ostrożnie 36,8 g stęż. kwasu siarkowego. Następnie do gorącego roztworu kwasu wlewa się 18,6 g (0,2 mola) świeżo przedestylowanej aniliny, która powinna się całkowicie rozpuścić (*1*). Roztwór oziębia się do temp. 0^0 przez stopniowe dodanie ok. 150 g drobno potłuczonego lodu. W czasie dodawania lodu miesza się

silnie zawartość zlewki, aby wydzielający się częściowo siarczan aniliny był drobno krystaliczny (2). Do oziębionego roztworu siarczanu aniliny wkrapla się powoli (koniec wkraplacza (3) zanurza się w cieczy 1—2 cm), silnie mieszając, oziębiony do temp. 0—5° roztwór przygotowany z 14,5 g azotynu sodowego w 60 ml wody. Podczas dwuazowania temperatura cieczy nie powinna podnieść się powyżej 8°. W razie potrzeby należy dodawać kawałeczki lodu. Gdy we wkraplaczu pozostanie ok. 5 ml roztworu, należy zacząć sprawdzanie na obecność wolnego kwasu azotawego. Po zamknięciu kranu wkraplacza ciecz miesza się jeszcze w ciągu 5 min. Po upływie tego czasu umieszcza się kroplę roztworu na papierku jodoskrobiowym. Jeżeli nie powstanie natychmiast niebieska plama, należy dodać kilka kropli roztworu azotynu, ponowić próbę na papierku jodoskrobiowym itd. aż do chwili, gdy w roztworze pozostanie niewielka ilość wolnego kwasu azotawego. Jednocześnie należy sprawdzać, czy roztwór jest kwaśny (wobec papierka kongo) i w razie potrzeby dodać kilka kropli rozc. kwasu siarkowego (4).

Powstały roztwór soli dwuazoniowej, który powinien być zupełnie przezroczysty, przelewa się do kolby kulistej poj. 500 ml i pozostawia na 15—20 min. w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewa się na łaźni wodnej, aż mieszanina osiągnie temperaturę 40—50°. Tę temperaturę roztworu (nie wyższą niż 55°!) utrzymuje się tak długo, aż przestanie wydzielać się azot, co trwa 15—20 minut. Wtedy utworzony fenol destyluje się z parą wodną tak długo, aż próbka destylatu przestanie mętnieć z wodą bromową (5). Destylat (w ilości ok. 330 ml) przelewa się do rozdzielacza, dodaje ok. 15 g soli kuchennej i wstrząsa aż do jej rozpuszczenia. Wtedy ekstrahuje się roztwór 3-krotnie porcjami po 40 ml eteru. Wyciągi eterowe zbiera się do kolby stożkowej i suszy bezw. siarczanem sodowym lub magnezowym. Z suchego wyciągu eterowego oddestylowuje się eter na łaźni wodnej (przez stopniowe dodawanie cieczy z wkraplacza do kolby destylacyjnej), a następnie destyluje fenol z siatki, zbierając frakcję w temp. 179—183°. Po oziębieniu fenol powinien zakrystalizować. Gdyby to nie nastąpiło, ciecz należy zaszczepić kryształkiem fenolu lub pocierać ścianki odbieralnika bagietką, chłodząc go wodą z lodem (6).

Wydajność: ok. 13 g (ok. 69% wyd. teor.).

Fenol w stanie czystym jest substancją bezbarwną, krystaliczną, o *tw.* 182° i *tt.* 43°. Łatwo rozpuszcza się on w wodzie, alkoholu i eterze. Niewielka ilość wilgoci obniża znacznie jego temperaturę topnienia; już zawartość 2% wody powoduje upłynnienie fenolu.

Uwagi

1. Gdyby roztwór nie był przezroczysty, należy go ogrzać do zupełnego rozpuszczenia się aniliny.

2. Taki siarczan aniliny rozpuszcza się szybko podczas dwuazowania.

3. Ma to na celu zabezpieczenie przed stratą kwasu azotawego wskutek jego rozkładu na tlenki azotu na powierzchni cieczy.

4. Przed ukończeniem dwuazowania wskutek mniejszego stężenia reagujących substancji reakcja zachodzi coraz wolniej. Należy przeczekać kilka minut, zanim wykona się próbę na obecność wolnego kwasu azotawego.

5. Powstaje trójbromofenol.

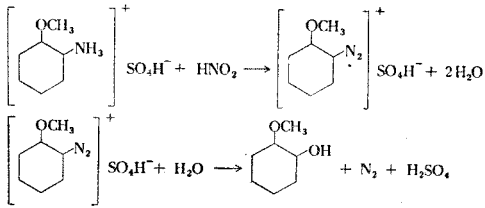
6. Fenol ma własności parzące — działa szkodliwie na skórę. W razie oparzenia miejsce oparzone należy zmywać wodą wapienną.

Metody otrzymywania

Patrz prep. **153.**

163. GWAJAKOL

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
o-Anizydyna (patrz **126**)	31 g	Zlewka grubościenna	1,5 l
Kwas siarkowy stęż.	60 g	Zlewka	150 ml
Azotyn sodowy	17 g	2 wkraplacze	100 ml i 250 ml
Siarczan miedziowy	70 g	Kolba kulista z krótką szyją	2 l
Wodorotlenek sodowy		Kolba Claisena	25 ml
Benzen		Łaźnia wodna	
Siarczan sodowy		Mieszadło mechaniczne	
Sól kuchenna		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Lód			

Przygotowuje się roztwór 35 g stęż. kwasu siarkowego w 35 ml wody. Roztwór ten wlewa się po ostudzeniu, mieszając, do 200 g wody z lodem, znajdującej się w zlewce grubościennej poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr. W roztworze tym rozpuszcza się 31 g (0,25 mola) o-anizydyny. Mieszaninę oziębia się lodem z solą. Następnie nie przerywając mieszania wprowadza się z wkraplacza, którego wylot

sięga prawie do dna zlewki, uprzednio przygotowany i oziębiony roztwór 17 g azotynu sodowego w 50 ml wody. Szybkość dodawania roztworu azotynu musi być taka, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła nigdy $+5^0$. Koniec reakcji dwuazowania stwierdza się za pomocą papierka jodoskrobiowego (*1*). Roztwór zdwuazowanej anizydyny ziębi się lodem z solą.

Do rozkładu soli dwuazoniowej montuje się taki sam zestaw, jakiego używa się do destylacji z parą wodną. Kolba destylacyjna poj. ok. 2 l powinna mieć krótką szyję i powinna być umocowana pionowo. Zatyka się ją korkiem o trzech otworach: w jednym tkwi rurka doprowadzająca parę wodną, w drugim — rurka odprowadzająca destylat i w trzecim — wkraplacz sięgający prawie do dna kolby (*2*). Rurki doprowadzające i odprowadzające parę wodną z kolby powinny być dość szerokie (Φ ok. 8 mm). W kolbie opisanego zestawu ogrzewa się do silnego wrzenia roztwór 70 g siarczanu miedziowego w 70 ml wody, wprowadza silny strumień pary wodnej i w końcu dolewa się z wkraplacza oziębiony roztwór soli dwuazoniowej (*3*) z taką szybkością, aby powstająca piana nie przedostawała się do chłodnicy, a destylat spływał stale i równomiernie. Gwajakol oddestylowuje z parą wodną i zbiera się w odbieralniku. Destylację prowadzi się aż do zaniku w destylacie zapachu gwajakolu.

W celu oczyszczenia gwajakolu zadaje się destylat 20 g wodorotlenku sodowego i destyluje go z parą wodną. Oddestylowują zanieczyszczenia (głównie anizol). Pozostałość w kolbie oziębia się i zadaje rozc. kwasem siarkowym (ok. 50 g 50-proc. H_2SO_4) aż do kwaśnego odczynu wobec papierka kongo. Wydzielony gwajakol oddestylowuje się następnie z parą wodną. Destylat nasyca się solą kuchenną i ekstrahuje 3-krotnie 50 ml benzenu. Wyciąg benzenowy suszy się 10 g wyprażonego siarczanu sodowego.

Suchy roztwór benzenowy przelewa się do rozdzielacza tkwiącego w szyi kolby Claisena (poj. ok. 25 ml) umieszczonej na łaźni wodnej. Benzen oddestylowuje się przez wkraplanie roztworu do ogrzanej kolby, a pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Gwajakol przechodzi w temp. 81—$91^0/_{10}$.

Wydajność: ok. 9 g (ok. 29% wyd. teor.).

Gwajakol jest substancją krystaliczną, bezbarwną o charakterystycznym silnym zapachu, o *tw.* $205^0/_{765}$ i *tt.* 33^0.

Gwajakol stopiony trudno krzepnie, nawet oziębiony znacznie poniżej temperatury topnienia. Preparat otrzymany laboratoryjnie bywa często lekko zabarwiony na kolor żółtawy lub różowy. Rozpuszcza się w 60 cz. wody i miesza w dowolnym stosunku z alkoholem i eterem.

Uwagi

1. Należy starannie unikać nadmiaru azotynu. Ciecz należy badać papierkiem jodoskrobiowym dopiero po upływie kilku minut od dodania ostatniej porcji azotynu. Papierek powinien lekko zabarwić się na kolor fioletowy.

2. Rurkę wkraplacza znajdującą się wewnątrz kolby izoluje się termicznie nakładając na nią szereg przewierconych korków szczelnie jeden obok drugiego. Ma to na celu zabezpieczenie soli dwuazoniowej od rozkładu wewnątrz rurki wkraplacza, zanim zetknie się z cieczą w kolbie.

3. Nie należy wlewać od razu całej ilości roztworu soli dwuazoniowej do wkraplacza, lecz trzeba ją trzymać w mieszaninie oziębiającej i w miarę potrzeby dolewać do wkraplacza.

Metody otrzymywania

Gwajakol można otrzymać przez dwuazowanie o-anizydyny [Kalle, pat. niem. 95339; Chem. Zentr. **1898**, I, 542; Cain, Norman, J. Chem. Soc. **89**, 22 (1906); Soc. Chim. d. Usines du Rhône, pat. niem. 167211; Chem. Zentr. **1906**, I, 721] lub z pirokatechiny, metylosiarczanu potasowego i wodorotlenku potasowego w temp. 170—180° [Gorup-Besanez, Ann. **147**, 248 (1868)] oraz z N-nitrozo-N-metylomocznika i pirokatechiny w obecności wodorotlenku sodowego, pat. niem. 189843; Chem. Zentr. **1907**, II, 2005].

164. JODOBENZEN

Opracowała L. Mizgier-Jeziorek

$$C_6H_5N_2Cl + KJ \longrightarrow C_6H_5J + N_2 + KCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Anilina (patrz **184** i **185**)	18,6 g	Zlewka	350 ml
Kwas solny stęż.	50 ml	Wkraplacz	
Azotyn sodowy	16 g	Kolba kulista	1 l
Jodek potasowy	40 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Wodorotlenek sodowy			
Chlorek wapniowy lub siarczan magnezowy bezw.		Rozdzielacz	
		Kolba destylacyjna	100 ml

W grubościennej zlewce poj. 350 ml miesza się 50 ml stęż. kwasu solnego z 50 ml wody i dodaje 18,6 g (0,2 mola) świeżo przedestylowanej aniliny. Naczynie umieszcza się w łaźni z lodem i oziębia dopóty, dopóki temperatura roztworu nie obniży się poniżej 5°. Do roztworu, ustawicznie mieszając *(1)*, dodaje się z wkraplacza małymi porcjami (po 2—3 ml) oziębiony roztwór 16 g (0,24 mola) azotynu sodowego w 40 ml wody. Ukończenie reakcji stwierdza się za pomocą papierka jodoskrobio-

wego. W czasie dwuazowania naczynie z roztworem powinno bez przerwy znajdować się w lodzie. Do mieszaniny reakcyjnej można wrzucać kawałki lodu. Otrzymany roztwór soli dwuazoniowej miesza się w kulistej kolbie poj. 1 l z roztworem 40 g (0,22 mola) jodku potasowego w 25 ml wody. Mieszaninę pozostawia się przez kilka godzin w zimnym miejscu. Następnie zaopatruje się kolbę w chłodnicę powietrzną, ogrzewa na łagodnie wrzącej łaźni wodnej do chwili ukończenia wydzielania się azotu. Otrzymany jodobenzen destyluje się z parą wodną (2) po uprzednim zalkalizowaniu mieszaniny stęż. roztworem wodorotlenku sodowego. Destyluje się tak długo, aż z chłodnicy przestaną ściekać oleiste krople. Zawartość odbieralnika przelewa się do rozdzielacza i spuszcza dolną warstwę zawierającą jodobenzen do małej kolby stożkowej. Surowy produkt powinien mieć barwę jasnożółtą, jeżeli jest brunatny, należy go z powrotem przelać do rozdzielacza i wytrząsać z małą ilością siarczynu sodowego aż do uzyskania właściwej barwy. Następnie w rozdzielaczu oddziela się dolną warstwę podobnie jak poprzednio, suszy się bezw. chlorkiem wapniowym lub bezw. siarczanem magnezowym (ok. 1 g). Odsącza się i destyluje (3) z małej kolby destylacyjnej połączonej z krótką chłodnicą powietrzną. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 185—190°.

Wydajność prawie bezbarwnego produktu ok. 33 g (80% wyd. teor.).

Jodobenzen jest to bezbarwna ciecz, słabo rozpuszczalna w alkoholu i łatwo w eterze.

Uwagi

1. Dokładny opis dwuazowania podano w preparacie **170.**

2. Fenolany w przeciwieństwie do fenolu nie są lotne z parą wodną. Nadmiar jodku potasowego zapobiega tworzeniu się fenolu.

Zestawiając aparaturę do destylacji z parą wodną należy zwrócić uwagę, aby rurka doprowadzająca parę wodną dochodziła prawie do samego dna kolby.

3. Dogodnie jest destylować jodobenzen pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję przechodzącą w temp. 77—80°/$_{10}$ lub w temp. 63—64°/$_8$.

Metody otrzymywania

Jodobenzen można otrzymać z chlorku benzenodwuazoniowego i jodku potasowego [Sandmeyer, Ber. **17**, 1934 (1884)], z benzenu i jodu w obecności kwasu azotowego [R. L. Dalta, N. R. Chatleryee, J. Am. Chem. Soc. **39**, 437 (1917)]. Można stosować inne środki utleniające jak dymiący kwas siarkowy [Rupp, Ber. **29**, 1629 (1896); Neumann, Ann. **241**, 84 (1887)] lub tlenek rtęci [Weselsky, Ann. **174**, 99 (1874)].

165. m-CHLOROTOLUEN

Opracowali St. Krzyżanowski i St. Malinowski

$$m\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl \longrightarrow m\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl + NaCl + 2\,H_2O$$

$$m\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl \xrightarrow{ZnCl_2} (m\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl)_x \cdot (ZnCl_2)_y$$

$$(m\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl)_x \cdot (ZnCl_2)_y \longrightarrow x[m\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Cl] + xN_2 + yZnCl_2$$

Odczynniki			Aparatura	
m-Toluidyna		53,5 g	Kolba kulista z szeroką szyją	750 ml
Kwas solny stęż.	(92 ml)	110 g	Kolba kulista	500 ml
Azotyn sodowy		35 g	Wkraplacz	100 ml
Chlorek cynkowy bezw.		80 g	Termometr (od —30° do 100°)	
Aceton		150 ml	Kolba kulista z deflegmatorem	100 ml
Benzen		260 ml	Chłodnica Liebiga	
Siarczan sodowy bezw.		5 g	Przedłużacz z bocznikiem	
Sól kuchenna			Chłodnica zwrotna	
			2 kolby stożkowe	500 ml
			Kolba ssawkowa	
			Lejek sitowy	
			Łaźnia wodna	
			Łaźnia olejowa	
			Mieszadło mechaniczne	
			Rozdzielacz	500 ml

W kolbie kulistej poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz sięgający do dna kolby i termometr, rozpuszcza się 53,5 g (0,5 mola) świeżo przedestylowanej znad pyłu cynkowego m-toluidyny w roztworze 110 g (92 ml) stęż. kwasu solnego i 200 ml wody.

Kolbę zanurza się w mieszaninie lodu z solą (temperatura łaźni powinna wynosić ok. —5°). Gdy temperatura cieczy w kolbie opadnie do 0° wkrapla się roztwór 35 g (0,5 mola) azotynu sodowego w 115 ml wody, pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej. Temperatura powinna utrzymywać się w granicach 0—3°. Wkraplanie trwa zazwyczaj ok. 1,5 godz.

Po dodaniu całej ilości roztworu azotynu sodowego sprawdza się, czy mieszanina reakcyjna ma odczyn silnie kwaśny wobec papierka kongo oraz czy zawiera wolny kwas azotawy (reakcja z papierkiem jodoskrobiowym). Jeżeli papierek jodoskrobiowy nie ciemnieje, wskazuje to na brak kwasu azotawego w roztworze; należy wówczas dodać jeszcze kilka ml 15-proc. roztworu azotynu sodowego.

Roztwór soli dwuazoniowej powinien być zupełnie przezroczysty, w przeciwnym razie należy go szybko przesączyć przez lejek sitowy.

Jednocześnie rozpuszcza się 80 g bezw. chlorku cynkowego (lub odpowiednio obliczoną ilość uwodnionego) w 70 ml wody i dodaje się 1 ml stęż. kwasu solnego. Roztwór chłodzi się następnie do temp. ok. 0°. Jeżeli roztwór ten zawiera jakieś zanieczyszczenia lub jeśli jest mętny należy go uprzednio przesączyć.

W kolbie poj. 750 ml, wyposażonej w bardzo silne mieszadło i ter-

mometr, umieszcza się roztwór soli dwuazoniowej i wkrapla się roztwór soli cynku z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 3°. Przy stosowaniu chłodzenia mieszaniną lodu z solą operacja ta trwa zazwyczaj ok. 20 min.

Już po upływie ok. 1 min. od rozpoczęcia dodawania roztworu chlorku cynkowego zaczyna wydzielać się pomarańczowoczerwony osad, a mieszanina reakcyjna silnie gęstnieje. Po dodaniu całej ilości roztworu chlorku cynkowego mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze przez 1 godz. utrzymując temperaturę poniżej 3°.

Osad odsącza się dokładnie na lejku sitowym, po czym przemywa trzykrotnie acetonem (po 50 ml), zbierając oddzielnie ciecz z przemycia w celu regeneracji acetonu. Osad suszy się w temperaturze nie wyższej niż 25°, aż do zaniku zapachu acetonu. Otrzymuje się 94—99 g suchej, pomarańczowej podwójnej soli chlorku dwuazoniowego i chlorku cynkowego.

Wysuszony osad soli podwójnej umieszcza się w kolbie kulistej poj. 500 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną i termometr, ogrzewanej na łaźni wodnej. Następnie dodaje się 250 ml suchego benzenu (*1*), po czym ogrzewa się mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w ten sposób, aby w ciągu pierwszej godziny temperatura masy reakcyjnej nie przekroczyła 40° (*2*). Następnie podnosi się powoli temperaturę tak, aby po dalszych dwóch godzinach nastąpiło wrzenie benzenu; ogrzewa się w tej temperaturze tak długo aż pomarańczowy osad całkowicie zniknie (1,5—2 godz.).

Po ochłodzeniu zawartość kolby przelewa się do rozdzielacza, w którym ciecz przemywa się zimną wodą w celu usunięcia soli cynkowych i kwasu solnego, co stwierdza się papierkiem lakmusowym, który powinien wykazywać odczyn obojętny. Roztwór benzenowy suszy się 10 g bezw. siarczanu sodowego w ciągu 12 godz. Po odsączeniu siarczanu sodowego przesącz umieszcza się w kolbie poj. 100 ml z deflegmatorem, po czym odpędza się benzen ogrzewając na łaźni wodnej. Pozostały w kolbie surowy m-chlorotuloen destyluje się z łaźni olejowej i zbiera frakcję wrzącą w temp. 159—164°.

Wydajność: 39—42 g m-chlorotoluenu (62—66,5% wyd. teor.).

Uwagi

1. Benzen powinien być osuszony nad sodem.

2. Podczas ogrzewania podwójnej soli chlorku dwuazoniowego i chlorku cynkowego w pewnym momencie zaczyna się gwałtownie wydzielać azot. Należy wtedy przerwać ogrzewanie, a nawet ochłodzić kolbę wodą do temperatury pokojowej, gdyż w przeciwnym razie następuje częściowe zesmolenie produktu, co znacznie obniża wydajność. Po zakończeniu gwałtownej reakcji powoli podnosi się temperaturę łaźni.

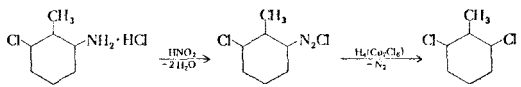
Ze względu na wydzielające się w tej reakcji duże ilości azotu chłodnica zwrotna nie zatrzymuje całkowicie par benzenu; dlatego należy jej wylot zabezpieczyć rurką odprowadzającą pary do zlewu.

Metody otrzymywania

m-Chlorotoluen otrzymuje się z m-toluidyny w reakcji Sandmeyera [F. Reverdin, P. Crepieux, Ber. **33**, 2505 (1900)], przez ogrzewanie podwójnej soli chlorku m-toluenodwuazoniowego i chlorku cynkowego w rozpuszczalnikach organicznych [R. Oda, K. Nakano, M. Isoda, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Uniwers. **20**, 62 (1950). Chem. Abstr. **45**, 7037e (1951); Schwechten, Ber. 65, 1605 (1932)], przez działanie chlorkiem miedziowym na chlorek m-toluenodwuazoniowy w kwasie solnym o temp. 0° [P. Neogi. A. K. Mitra, J. Chem. Soc. 1923, 1332]; przez ogrzewanie m-krezolu z pięciochlorkiem fosforu [W. Autenrieth, A. Geyer, Ber. **41**, 156 (1908)].

166. 2,6-DWUCHLOROTOLUEN

Opracował M. Russocki



Odczynniki		Aparatura	
2,6-Chlorotoluidyna (patrz **189**)	142 g	Zlewka	3 l
Kwas solny stęż.	650 g	Mieszadło mechaniczne	
Azotyn sodowy	70 g	2 zlewki	2 l
Siarczan miedziowy kryst.	250 g	Kolba kulista	4 l
Pył cynkowy	33 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kwas siarkowy stęż.	20 g	Chłodnica Liebiga dług. 80 cm	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40-proc.	10 g	Rozdzielacz	250 ml
Węglan sodowy bezw.	54 g	Kolba destylacyjna	200 ml
Lód	1 kg	Lejek sitowy ⌀ 10 cm	
		Kolba ssawkowa	1 l

A. Roztwór kwasu chloromiedziawego (*1*)

W zlewce poj. 2 l rozpuszcza się 125 g (0,5 mola) siarczanu miedziowego w 1 l zimnej wody i wsypuje mieszając 33 g (0,5 mola) pyłu cynkowego. Miesza się do zniknięcia z roztworu jonu Cu^{++} (odbarwienie, brak niebieskiego zabarwienia z amoniakiem). Otrzymany pył miedziany przepłukuje się wodą przez dekantację, wygotowuje w ciągu 15 min. wodą zakwaszoną 20 ml kwasu solnego, w celu usunięcia resztek cynku,

i ponownie wymywa zimną wodą. Następnie w zlewce poj. 2 l rozpuszcza się 125 g (0,5 mola) siarczanu miedziowego w 1 l wody w temp. 90°, wsypuje powoli 55 g bezw. węglanu sodowego aż do zniknięcia z roztworu jonu Cu^{++}. Wytrącony węglan miedziowy odsącza się i myje wodą. W kolbie kulistej poj. 4 l z mieszadłem odważa się 200 g stęż. kwasu solnego i 250 ml gorącej wody, rozpuszcza w tym 125 g soli kuchennej i wprowadza otrzymany, w wyżej podany sposób, pył miedziany. W temp. 60—80° wsypuje się powoli, mieszając, otrzymany węglan miedziowy. Powstaje zielonkawy roztwór, który ochładza się do temp. 60°.

B. Roztwór dwuazoniowy

Do zlewki poj. 3 l wlewa się 700 ml wrzącej wody i 400 g kwasu solnego, po czym mieszając wlewa się cienkim strumieniem 142 g (1 mol) 2,6-chlorotoluidyny. Otrzymany klarowny roztwór pozostawia się do ostygnięcia, dodaje 800 g lodu tłuczonego i wkrapla powoli, mieszając, roztwór 70 g (1 mol) azotynu sodowego w 140 ml wody aż do trwałego odczynu wobec papierka jodoskrobiowego. Temperatura nie powinna przekroczyć +5°. W razie potrzeby dodaje się więcej lodu.

C. 2,6-Dwuchlorotoluen

Otrzymany roztwór chlorku dwuazoniowego wlewa się cienkim strumieniem, silnie mieszając, do kolby z kwasem chloromiedziawym. Szybkość wkraplania powinna być taka, aby wydzielający się azot nie spowodował zbyt burzliwego pienienia się, a temperatura w kolbie utrzymywała się w granicach 50—60°. Kolbę ogrzewa się palnikiem. Wkraplanie trwa około 15 min.

Po wkropleniu miesza się jeszcze przez 0,5 godz., następnie wymienia się mieszadło na rurki do destylacji z parą wodną, zakłada chłodnicę i po ogrzaniu zawartości kolby do wrzenia oddestylowuje się dwuchlorotoluen z parą wodną. Przechodzi żółty, ciężki olej, który oddziela się dokładnie od wody w rozdzielaczu, dodaje 10 g stęż. kwasu siarkowego i wytrząsa się. Kwas siarkowy bardzo ciemnieje i gęstnieje; wypuszcza się go spod oleju i wytrząsa ponownie z 10 g świeżego kwasu. Odbarwiony olej wymywa się wodą, następnie wytrząsa się z 10 g 40-proc. NaOH i starannie oddziela (2). W końcu surowy 2.6-dwuchlorotoluen destyluje się z kolby frakcyjnej odrzucając pierwsze mętne krople. Otrzymuje się 140 g czystego 2,6-dwuchlorotoluenu o temperaturze wrzenia 198°.

Uwagi

1. Roztwór kwasu chloromiedziawego otrzymuje się przez rozpuszczenie chlorku miedziawego w nadmiarze kwasu solnego; jego kwaśną sól

sodową otrzymuje się zastępując część kwasu solnego roztworem soli kuchennej.

Chlorek miedziawy Cu_2Cl_2, nierozpuszczalny w wodzie, można otrzymać nasycając roztwór siarczanu miedziowego dwutlenkiem siarki wobec kwasu solnego lub chlorku sodowego albo redukując chlorek miedziowy pyłem miedzianym.

2. Surowy produkt reakcji zawiera uboczne produkty zasadowe, powstałe przez redukcję związku dwuazowego solą miedziawą, oraz fenole. Zanieczyszczenia te wymywa się kolejno kwasem i ługiem.

Metody otrzymywania

2,6-Dwuchlorotoluen otrzymuje się przez chlorowanie toluenu w obecności $FeCl_3$ lub $MoCl_5$ [Aronheim, Dietrich, Ber. **8**, 1402 (1875); Schultz, Ann. **187**, 263 (1877)] lub z 2,6-chlorotoluidyny, przez zamianę grupy aminowej na chlor [Cohen, Dakin, J. Chem. Soc. **79**, 113 (1901); Lellmann, Klotz, Ann. **231**, 318 (1885)].

167. p-BROMONITROBENZEN

Opracowali St. Krzyżanowski i St. Malinowski

$$p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NaNO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2)SO_4H + NaHSO_4 + 2\,H_2O$$
$$(p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2)SO_4H \xrightarrow{Cu_2Br_2} p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Nitroanilina (patrz 213)	69 g	Kolba kulista z szeroką szyją	1 l
Siarczan miedziowy	32 g	Wkraplacz	100 ml
Miedź, wiórki	10 g	Termometr (od —30° do 100°)	
Bromek sodowy dwuwodny	77 g	Kolba kulista z długą szyją	3 l
Kwas siarkowy stęż.	131 g	Chłodnica zwrotna	
Azotyn sodowy	35 g	Chłodnica powietrzna	
Kwaśny siarczyn sodowy	10 g	Kolby stożkowe	2 l
Sól kuchenna	200 g	Mieszadło mechaniczne	
Aceton lub eter	40 ml	Lejek ∅ 12—15 cm	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	

Bromek miedziawy otrzymuje się z 32 g (0,12 mola) siarczanu miedziowego wg przepisu podanego w rozdz. **IVB.**

A. Siarczan p-nitrobenzenodwuazoniowy

Do kolby kulistej z szeroką szyją, poj. 1 l, wyposażonej w mocne mieszadło mechaniczne, termometr (od — 30° do 100°) i wkraplacz sięgający dna kolby umieszczonej w łaźni z lodem i solą wlewa się mieszaninę 69 g (0,5 mola) p-nitroaniliny, 101 g (1,01 mola) stęż. kwasu siarkowego

i 500 ml wody. Po oziębieniu mieszaniny do temp. 0° stale mieszając wkrapla się pod powierzchnię cieczy roztwór 35 g (0.5 mola) azotynu sodowego w 65 ml wody, w takim tempie, aby temperatura nie przekroczyła 10°. Przy silnym mieszaniu i chłodzeniu zewnętrznym (temperatura łażni ok. —5°) trwa to ok. 15 min. W celu zakończenia reakcji miesza się jeszcze w ciągu 15 min. i sprawdza papierkiem kongo, czy mieszanina reakcyjna ma odczyn silnie kwaśny oraz papierkiem jodoskrobiowym czy jest mały nadmiar azotynu. Jeżeli roztwór po reakcji nie jest zupełnie przezroczysty, należy go przesączyć przez lejek sitowy.

B. p-Bromonitrobenzen

Kolbę kulistą poj. 3 l ze świeżo przyrządzonym katalizatorem, łączy się z zestawem do destylacji z parą wodną i w niej prowadzi się reakcję.

Roztwór soli dwuazoniowej wprowadza się powoli pod powierzchnię gorącego roztworu katalizatora, przez który równocześnie przepuszcza się strumień pary wodnej. Destylacja z parą wodną trwa zazwyczaj ok. 2 godz. (*1*). Po oziębieniu z destylatu wypada p-bromonitrobenzen. Po zakończeniu wkraplania tak długo zbiera się jeszcze destylat, dopóki po oziębieniu nie przestanie wydzielać się z niego p-bromonitrobenzen (ok. 15 *min.*). Po oziębieniu destylatu osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa trzykrotnie zimną wodą, po czym suszy w temp. 70°. Otrzymuje się 68—75 g żółtawego p-bromonitrobenzenu o *tt.* 124—126°.

Wydajność: 68—75% wyd. teor. w stosunku do p-nitroaniliny.

Jeżeli potrzebny jest produkt bardziej czysty, można go przekrystalizować z benzenu. Otrzymuje się wtedy prawie bezbarwny p-bromonitrobenzen o *tt.* 125—127°.

Uwagi

1. Zbyt powolne wprowadzanie soli dwuazoniowej do katalizatora powoduje zmniejszenie wydajności ze względu na utlenianie się soli miedziawych do miedziowych.

W razie zbyt szybkiego wkraplania tworzą się uboczne produkty smoliste nielotne z parą wodną.

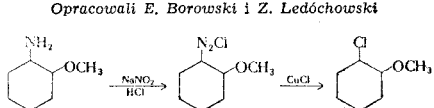
Metody otrzymywania

p-Bromonitrobenzen otrzymuje się przez nitrowanie bromobenzenu kwasem azotowym [J. H. Coste, E. J. Parry, Ber. **29**, 788 (1896)] lub przez nitrowanie bromobenzenu tlenkami azotu wobec chlorku glinowego [A. Schaarschmidt, Ber. **57**, 2071 (1925)] i tlenkami azotu w roztworze czterochlorku węgla [L. R. Haines, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1419 (1925)].

Otrzymuje się go również z p-nitroaniliny za pomocą reakcji Sandmeyera [Hodgson, Walker, J. Chem. Soc. **1933**, 1620].

168. 2-CHLORO-5-NITROANIZOL

Opracowali E. Borowski i Z. Ledóchowski



Odczynniki		Aparatura	
Siarczan miedziowy	117 g	Kolba kulista	1 l
Chlorek sodowy	30 g	Przyrząd do destylacji z parą wodną	
Kwaśny siarczyn sodowy	25,5 g	Łaźnia do lodu	
Wodorotlenek sodowy	16,5 g	Lejek sitowy	
Kwas solny stęż.	264 ml	Kolba ssawkowa	
2-Amino-5-nitroanizol (patrz **34**)	77 g	Kolby stożkowe	
Azotyn sodowy	32,5 g	Zlewki	

Chlorek miedziawy przyrządza się z 117 g siarczanu miedziowego, 30 g chlorku sodowego, 25,5 g kwaśnego siarczynu sodowego i 16,2 g wodorotlenku sodowego wg przepisu podanego w rozdz. **IV B.**

77 g (0,455 mola) 2-amino-5-nitroanizolu zadaje się roztworem 80 ml kwasu solnego w 80 ml wody. Naczynie wraz z zawartością oziębia się poniżej temp. 0°, po czym silnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej +5° dodaje się powoli roztwór 32,5 g (0,47 mola) azotynu sodowego w 47 ml wody. Koniec reakcji dwuazowania stwierdza się za pomocą papierka jodoskrobiowego. Otrzymany roztwór soli dwuazoniowej wlewa się energicznie mieszając do kolby kulistej poj. 1 l, zawierającej roztwór chlorku miedziawego — mieszanina nieco się ogrzewa. Gdy przestanie wydzielać się azot ogrzewa się kolbę na łaźni wodnej jeszcze w ciągu 1 godz. Po upływie tego czasu reakcję można uważać za ukończoną. 2-Chloro-5-nitroanizol oddestylowuje się z parą wodną wprost z kolby reakcyjnej. Kryształy odsącza się i suszy.

Wydajność: 74 g (80% wyd. teor. w stosunku do 2-amino-5-nitroanizolu). 2-Chloro-5-nitroanizol bardzo dobrze rozpuszcza się we wrzącym alkoholu, słabo w zimnym; jest lotny z parą wodną. Ma postać jasnożółtych kryształków o *tt.* 82,5°.

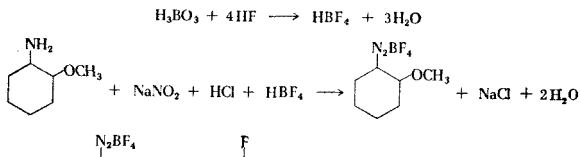
Metody otrzymywania

2-Chloro-5-nitroanizol otrzymuje się z 2-amino-5-nitroanizolu przez dwuazowanie i następnie reakcję Sandmeyera [Reverdin, Eckhard, Ber. **32**, 2625 (1899); J. prakt. Chem. **60**, 1625 (1899)].

169. o-FLUOROANIZOL

Opracowała D. Kozłowska

$$H_3BO_3 + 4HF \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O$$



Odczynniki		Aparatura	
o-Anizydyna (patrz 186)	52 g	Zlewka	600 ml
Kwas fluorowodorowy techn.	115 ml	Zlewka	400 ml
Kwas borowy	36 g	2 mieszadła mechaniczne	
Kwas solny ch. cz.	104 ml	Termometr do niskich temperatur	
Azotyn sodowy	32,6 g	Kolba kulista	150 ml
Wodorotlenek sodowy	2 g	Kolba destylacyjna	50 ml
Siarczan sodowy bezwodny		Kolba ssawkowa	500 ml
		Chłodnica Liebiga	

W zlewce poj. 400 ml, pokrytej warstwą parafiny (*1*), zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne (również pokryte parafiną) rozpuszcza się w temperaturze pokojowej 36 g (0,6 mola) kwasu borowego w 115 ml techn. (ok. 52%) kwasu fluorowodorowego.

Jednocześnie w zlewce poj. 600 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, przyrządza się chlorowodorek o-anizydyny z 52 g (0.4 mola) aminy i 104 ml ch. cz. kwasu solnego. Zawartość zlewki oziębia się mieszaniną lodu z solą i utrzymując temp. 0—5° wkrapla energicznie mieszając roztwór 32,6 g (0,6 mola) azotynu sodowego w 40 ml wody.

Do roztworu soli dwuazoniowej wkrapla się oziębiony do temp. 0° roztwór kwasu fluoroborowego i pozostawia w lodówce w temp. —10° na przeciąg 3 godz. Wytrącony brunatny osad sączy się na lejku sitowym, dokładnie przemywa alkoholem etylowym oraz trzykrotnie eterem. Po wysuszeniu w eksykatorze próżniowym wypełnionym stęż. kwasem siarkowym otrzymuje się 63,3 g soli (67,4% wyd. teor.).

Rozkład termiczny soli dwuazoniowej prowadzi się w kolbie kulistej poj. 150 ml, połączonej z chłodnicą Liebiga. Jako odbieralnik załącza się kolbę destylacyjną poj. 50 ml. Rurkę kolby destylacyjnej zanurza się w roztworze węglanu sodowego w kolbie ssawkowej, której tubus łączy się z wodną pompą próżniową. Po włączeniu pompy ogrzewa się płomieniem palnika kolbę zawierającą sól dwuazoniową. o-Fluoroanizol zbiera

się w kolbie destylacyjnej; wydzielające się gazy są pochłaniane w roztworze węglanu sodowego. Surowy produkt ekstrahuje się eterem, przemywa ok. 2-proc. roztworem wodorotlenku sodowego, kilkakrotnie wodą oraz suszy bezw. siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu eteru pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność: 14 3 g czystego o-fluoroanizolu wrzącego w temperaturze 72—72,5°$_{27,5}$ (26.8% wyd. teor. w stosunku do o-anizydyny).

Uwagi

1. Parafinowanie konieczne jest ze względu na obecność kwasu fluorowodorowego. Najprostszy sposób parafinowania polega na pociągnięciu, za pomocą pędzla zrobionego z waty, ścianek naczynia stopioną parafiną.

Metody otrzymywania

o-Fluoroanizol otrzymuje się przez termiczny rozkład fluoroboranu dwuazoniowego [I. J. English, J. F. Mead, C. Niemann, J. Am. Chem. Soc. **62**, 350 (1940)].

170. BENZONITRYL

Opracowała L. Mizgier-Jeziorek

$$2\,CuSO_4 + 4\,KCN \longrightarrow Cu_2(CN)_2 + 2\,K_2SO_4 + (CN)_2$$

$$2\,C_6H_5N_2Cl + Cu_2(CN)_2 \longrightarrow 2\,C_6H_5CN + 2\,N_2 + Cu_2Cl_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Siarczan miedziowy	60 g	Kolba kulista	500 ml
Siarczan sodowy	17 g	Zlewka grubościenna	350 ml
Cyjanek potasowy	48,5 g	Kolba kulista	1 l
Anilina (patrz **184** i **185**)	18,6 g	Wkraplacz	50 ml
Kwas solny stęż.	50 ml	Rozdzielacz	500 ml
Azotyn sodowy	16 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Wodorotlenek sodowy		Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy		Chłodnica zwrotna	
Chlorek wapnia, eter		Chłodnica powietrzna	
		Kolba destylacyjna	50 ml

Roztwór cyjanku miedziawego przyrządza się z 60 g kryst. siarczanu miedziowego i z 17 g cyjanku potasowego wg przepisu podanego w rozdz. **IV B.** Otrzymany produkt przenosi się do kolby kulistej poj. 1 l i rozpuszcza w roztworze 24,5 g (0,5 mola) cyjanku sodowego w 60 ml wody lub 31.5 g (około 0,5 mola) cyjanku potasowego w 90 ml wody.

W grubościennej zlewce poj. 350 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się roztwór 18,6 g (0,2 mola) świeżo przedestylowanej aniliny w 50 ml stęż. kwasu solnego i 50 ml wody.

Naczynie umieszczą się w misce z lodem i do roztworu wrzuca kawałki lodu w takiej ilości, aby temperatura cieczy opadła poniżej 5°. Po uruchomieniu mieszadła roztwór 16 g (0,24 mola) azotynu sodowego w 75 ml wody, oziębiony przez zanurzenie w naczyniu z lodem, wlewa się z wkraplacza małymi porcjami (2—3 ml) do dobrze oziębionego roztworu chlorowodorku aniliny. Temperaturę mieszaniny reagującej utrzymuje się w granicach 5—8° przez wrzucanie kawałków lodu. Ostatnie 5% roztworu azotynu sodowego wkrapla się wolniej (po 1 ml) i miesza się w ciągu 3—4 min. badając za pomocą papierka jodoskrobiowego (*1*) moment ukończenia reakcji. W tym celu kroplę roztworu reakcyjnego rozcieńcza się 3—4 kroplami wody i zwilża papierek; jeśli natychmiast nie wystąpi zabarwienie niebieskie, dodaje się jeszcze 1 ml roztworu azotynu sodowego i po 3—4 min. sprawdza ponownie. Roztwór azotynu dodaje się tak długo, aż w roztworze wystąpi nadmiar kwasu azotawego.

Otrzymany zimny rotwór soli dwuazoniowej dodaje się małymi porcjami energicznie wstrząsając do roztworu cyjanku miedziawego uprzednio ogrzanego do temp. 60—70°. Temperatura mieszaniny reagującej nie powinna przekroczyć 60—70°. Następnie kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 15—20 min. w celu ukończenia reakcji. Wydzielony benzonitryl destyluje się z parą wodną (pod wyciągiem). Destylat ekstrahuje się eterem (3 razy po 30 ml eteru). Wyciąg eterowy wytrząsa się z 20 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego w celu usunięcia fenolu, który powstaje jako produkt uboczny. Następnie, aby usunąć ślady izocyjanku C_6H_5NC wyciąg eterowy wytrząsa się z rozc. kwasem siarkowym i w końcu z małą ilością wody. Wyciąg eterowy suszy się bezw. siarczanem magnezowym lub chlorkiem wapniowym. Po oddestylowaniu eteru benzonitryl destyluje się stosując chłodnicę powietrzną i zbiera frakcję wrzącą w temp. 188—191°.

Wydajność: 16 g (77% wyd. teor.).

Produkt jest bezbarwną cieczą słabo rozpuszczalną w wodzie, dobrze rozpuszczalną w alkoholu i eterze.

Uwagi

1. Należy sprawdzić handlowy papierek jodoskrobiowy za pomocą zakwaszonego roztworu azotynu sodowego.

Metody otrzymywania

Benzonitryl można otrzymać z chlorku benzenodwuazoniowego i cyjanku miedziawego [Sandmeyer, Ber. 17, 2653 (1884)] oraz z benzamidu przez działanie pięciotlenku fosforu [Vogel, Practical Organic Chemistry (1948) 761].

171. o-METOKSYBENZONITRYL

Opracował J. Woliński

$$o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2HCl + HONO \longrightarrow o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl + 2\,H_2O$$

$$o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CN + N_2$$

Odczynniki		Aparatura	
o-Anizydyna (patrz 186)	53 g	Zlewka grubościenna	1 l
Kwas solny stęż.	100 ml	Kolba kulista	3 l
Azotyn sodowy	35 g	Mieszadło mechaniczne	
Siarczan miedziowy	160 g	Wkraplacz	200 ml
Chlorek sodowy	45 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kwaśny siarczyn sodowy	35 g		
Cyjanek sodowy	82 g	Rozdzielacz	2 l
Wodorotlenek sodowy	25 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Węglan sodowy	25 g		
Benzen	325 ml	Termometr do niskich temperatur	
		Łaźnia lodowa	

W 500 ml wody rozpuszcza się 160 g (0,6 mola) krystalicznego siarczanu miedziowego i 45 g chlorku sodowego; roztwór ogrzewa się do wrzenia i dodaje powoli, silnie mieszając, roztwór 35 g kwaśnego siarczynu sodowego, 25 g wodorotlenku sodowego w 250 ml wody. Natychmiast wytrąca się zielonkawo-biały osad chlorku miedziawego. Ciecz chłodzi się do temperatury pokojowej i osad przemywa 2—3 razy wodą przez dekantację.

Jednocześnie z przygotowaniem katalizatora należy dwuazować aminę. W zlewce grubościennej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr do niskich temperatur i wkraplacz, zanurzonej w łaźni z lodem, rozpuszcza się 53 g (0,43 mola) o-anizydyny w 100 ml stęż. kwasu solnego i 500 ml wody.

Mieszaninę chłodzi się do temp. ok. 0° i wkrapla powoli roztwór 35 g (0,5 mola) azotynu sodowego w 100 ml wody, utrzymując temperaturę mieszaniny w granicach od 0 do +5° chłodząc silnie lodem i silnie mieszając.

Koniec dwuazowania sprawdza się papierkiem jodoskrobiowym, następnie roztwór soli dwuazoniowej zobojętnia się ostrożnie wobec lakmusu ok. 25 g węglanu sodowego.

Do otrzymanego poprzednio chlorku miedziawego dodaje się roztwór 82 g (1.67 mola) cyjanku sodowego w 125 ml wody chłodzi do temp. ok. 0° i dodaje zobojętniony roztwór soli dwuazoniowej, następnie 125 ml benzenu. Roztwór pozostawia się w spokoju na przeciąg 10—15 godz. i destyluje z parą wodną. Początkowo destyluje benzen z nitrylem, potem nitryl. Po skończonej destylacji oddziela się warstwę benzenową, roztwór

wodny ekstrahuje jeszcze 2—3 razy ok. 200 ml benzenu. Połączone wyciągi benzenowe suszy się chlorkiem wapniowym, oddestylowuje benzen, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. o-Metoksybenzonitryl wrze w temperaturach: $122{,}5^0{}_9$, $142^0{}_{20}$, $190^0{}_{100}$.

Wydajność: 36,4—38 g nitrylu (64,5—67,3% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

o-Metoksybenzonitryl można otrzymać z o-anizydyny metodą Sandmeyera [F. Ahrens, Ber. **20**, 2955 (1887)], z o-nitrobenzonitrylu i alkoholowego roztworu metylanu sodu [W. Ringer, Rec. trav. chim. **18**, 330 (1889)], przez metylowanie nitrylu kwasu salicylowego jodkiem metylu i metylanem sodu [J. Miller, Ber. **22**, 2800 (1889)].

172. p-DWUNITROBENZEN

Opracowali W. Miecznikowska-Stolarczyk i B. Oprządek

$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2\,H_2SO_4 + NaNO_2 \longrightarrow (p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2)SO_4H + NaHSO_4 + 2\,H_2O$$

$$(p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2)SO_4H + NaNO_2 \xrightarrow{Cu} p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + N_2 + NaHSO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Nitroanilina (patrz 213)	6,9 g	2 zlewki	100 ml, 1 l
Azotyn sodowy	23 g	Mieszadło	
Kwas siarkowy stęż.	6 ml	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Miedź w proszku	14 g	Kolba ssawkowa	
Kwas azotowy 63-proc.	50 g	Lejek sitowy ⌀ 5 cm	

W zlewce poj. 1 l (*1*) rozpuszcza się 23 g (0,33 mola) azotynu sodowego w 60 ml wody, dodaje 14 g sproszkowanej miedzi i mieszając ogrzewa do temp. 60°. Do mieszaniny dodaje się stopniowo ciepły roztwór 6,9 g (0,05 mola) p-nitroaniliny w 60 ml wody zakwaszonej 6 ml (0,11 mola) stęż. kwasu siarkowego (*2*). Po dodaniu każdej porcji (ok. 1 ml roztworu) mieszanina pieni się (*3*). Następną porcję wlewa się po opadnięciu piany, utrzymując temperaturę przez cały czas w granicach 60—70° (*4*). Dodawanie roztworu p-nitroaniliny trwa ok. 3 godz. Po jego zakończeniu miesza się ok. 0,5 godz. do całkowitego prawie zniknięcia piany. Mieszaninę oziębia się do temperatury pokojowej, a następnie zakwasza ostrożnie stęż. kwasem azotowym. Dodawanie kwasu przerywa się, gdy ustanie powstawanie piany i wydzielanie tlenków azotu. Na koniec mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną zbierając ok. 4 l destylatu (*5*), w którym (częściowo już w chłodnicy) krystalizuje p-dwunitrobenzen. Po ostygnięciu odsącza się na lejku sitowym.

Wydajność: 5,5—6 g (66—71% wyd. teor.) czystego produktu o *tt.* 169—170° (*6*).

Uwagi

1. Ze względu na silne pienienie się mieszaniny używanie mniejszych naczyń jest niedogodne.

2. W celu uniknięcia krystalizacji p-nitroaniliny najlepiej trzymać jej roztwór w ciepłej łaźni wodnej. Z tego powodu nie jest możliwe używanie wkraplacza, co ułatwiłoby dawkowanie.

3. Dodanie większej porcji powoduje zbyt silne pienienie się roztworu. Jednocześnie wydzielają się tlenki azotu, reakcję należy więc prowadzić pod wyciągiem.

4. Powyżej temp. 70° szybko wzmaga się ulatnianie p-dwunitrobenzenu z parą wodną. W niższych temperaturach reakcja zachodzi zbyt wolno.

5. p-Dwunitrobenzen destyluje z parą wodną w ilości około 2.2 g na 1 l destylatu. Pod koniec oddestylowywanie zachodzi bardzo powoli.

6. Ekstrakcja przesączu eterem daje dodatkowo małą ilość produktu, która jednak nie wpływa praktycznie na wydajność.

Proces powyższy można prowadzić w dwu stadiach: 1. dwuazuje się p-nitroanilinę w zwykły sposób, 2. roztwór związku dwuazoniowego wlewa się do zawiesiny sproszkowanej miedzi w roztworze pozostałej ilości azotynu sodowego. Dalsze postępowanie jest takie jak w podanym opisie.

Metody otrzymywania

p-Dwunitrobenzen otrzymuje się przez rozkład siarczanu p-nitrobenzenodwuazoniowego w stęż. roztworze azotynu sodowego [Hodgson, Heyworth, Ward, J. Chem. Soc. **1948**, 1512] ewentualnie z dodatkiem miedzi [Chapas, Bull. soc. chim. [4] **41**, 194 (1927)]. Ciekawą metodę stanowi rozkład azotynokobaltanu p-nitrobenzenodwuazoniowego w roztworze azotynu sodowego w obecności tlenku miedziawego (Hodgson, Marsden, J. Chem. Soc. **1944**, 22]. p-Dwunitrobenzen otrzymuje się również przez utlenianie p-nitroaniliny kwasem Caro [Bamberger, Hübner, Ber. **36**, 3808 (1903)] lub nadsiarczanem amonowym [Witt, Kopetschni, Ber. **45**, 1134 (1912)].

173. *CHLOROWODOREK FENYLOHYDRAZYNY*

Opracował Z. Eckstein

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[NaNO_2]{HCl} C_3H_5 \cdot N_2Cl \xrightarrow[H_2O]{SO_2} C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$$

Odczynniki		**Aparatura**	
Anilina (patrz **184 i 185**)	37,2 g	Zlewka	2 l
Azotyn sodowy	21 g	Zlewka	500 ml
Kwas solny stęż.	*300 ml*	*Kolba stożkowa*	2 l

Sól kuchenna	500 g	Mieszadło mechaniczne	
Lód	1500 g	Wkraplacz	500 ml
Węgiel aktywny	2 g	Lejek sitowy ⌀ 12 cm	
Dwutlenek siarki z butli		Eksykator próżniowy z wodorotlenkiem sodowym	

W zlewce poj. 500 ml przygotowuje się roztwór 37,2 g (0,4 mola) aniliny w 240 ml rozc. (1 : 1) kwasu solnego. Roztwór ten ochładza się z zewnątrz mieszaniną lodu i soli do temp. 0—5°, a następnie mechanicznie mieszając wkrapla się (*1*) roztwór azotynu sodowego (21 g azotynu w 105 ml wody). Powstaje przezroczysty żółto zabarwiony roztwór soli dwuazoniowej. Równocześnie w kolbie stożkowej poj. 2 l wysyca się 1 l wody destylowanej dwutlenkiem siarki (*2*). Otrzymany roztwór soli dwuazoniowej wlewa się stopniowo w ciągu około 10—15 min. do wody nasyconej dwutlenkiem siarki (*3*). Mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej na przeciąg 30 min., dodaje 150 ml stęż. kwasu solnego (*4*) i ogrzewa do wrzenia (*5*), po czym przelewa się do zlewki poj. 2 l i odparowuje do objętości ok. 500 ml. Po dodaniu 2 g węgla aktywnego saczy się na gorąco przez lejek sitowy do ogrzanej uprzednio kolby ssawkowej (*6*). Z przesączu krystalizuje chlorowodorek fenylohydrazyny w postaci białych płatków. Wydzielony osad odsącza się po ochłodzeniu na lejku sitowym, przemywa kilkoma ml rozc. (1 : 3) kwasu solnego i suszy w eksykatorze próżniowym nad wodorotlenkiem sodowym (*7*). Przesącz zagęszcza się ponownie do połowy objętości, przy czym wydziela się drugi rzut chlorowodorku fenylohydrazyny. Zamiast zagęszczać przez odparowywanie, można wydzielić chlorowodorek fenylohydrazyny przez wysolenie solą kuchenną.

Wydajność (*8*): 45—52 g chlorowodorku fenylohydrazyny (78—90% wyd. teor. w stosunku do aniliny).

Uwagi

1. Wkraplanie azotynu sodowego należy tak regulować, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła +5°. Przebieg reakcji dwuazowania sprawdza się papierkiem jodoskrobiowym. W razie trudności utrzymania temperatury mieszaniny reakcyjnej można do zlewki dodać trochę rozdrobnionego lodu.

2. W czasie wysycania wody dwutlenkiem siarki kolbę należy ziębić mieszaniną lodu i soli. Należy pracować pod dobrym wyciągiem.

3. W czasie wlewania roztworu soli dwuazoniowej przepuszcza się stale strumień dwutlenku siarki i w ten sposób miesza się oba roztwory.

4. Niekiedy wydzielają się kryształy lub kłaczki czerwono zabarwionej substancji. Jest to produkt przyłączenia kwasu siarkawego do związku dwuazoniowego. Ulega on hydrolizie przy ogrzewaniu.

5. Mieszanina pieni się silnie, szczególnie w przypadku gdy wydzielił się czerwony osad. Należy ostrożnie ogrzewać do wrzenia.

6. Kolbę ssawkową ogrzewa się ostrożnie przez wstawienie do ciepłej wody. Sączenie z węglem aktywnym ma na celu odbarwienie i zaabsorbowanie substancji smolistej tworzącej się w czasie zagęszczania roztworu. Należy sączyć pod wyciągiem.

7. Osad nie przemyty rozcieńczonym kwasem solnym szybko ciemnieje. Czysty produkt ma *tt.* 240°.

8. Przez rozkład chlorowodorku fenylohydrazyny 25-proc. wodnym roztworem wodorotlenku sodowego (w nadmiarze) można otrzymać wolną fenylohydrazynę z wydajnością ok. 70%. Fenylohydrazynę najlepiej ekstrahować eterem (4 razy po 50 ml). Oczyszcza się ją przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Pary fenylohydrazyny są bardzo toksyczne, należy zachować ostrożność przy pracy.

Metody otrzymywania

Ogólnie stosowany sposób otrzymywania fenylohydrazyny polega na redukcji chlorku benzenodwuazoniowego za pomocą różnych czynników, jak np. pyłu cynkowego lub dwutlenku siarki [A. Hantzsch, Ber. **31**, 346 (1898)], chlorku cynawego i kwasu solnego [V. Meyer, M. T. Lecco, Ber. **16**, 2976 (1883)], kwaśnego siarczynu sodowego [E. Fischer, Ber. 8, 590 (1875); Ann. **190**, 73 (1878); A. Reychler, Ber. **29**, 2463 (1887)]. Opisaną metodę [H. Britzinger, K. Pfannstiel, J. Janecke, Die Chemie, **56**, 233 (1943)] można również z powodzeniem stosować do otrzymywania innych arylohydrazyn.

XXIII. SPRZĘGANIE ZWIĄZKÓW DWUAZOWYCH

Opracował M. Kowalski

Sprzęganiem nazywamy reakcję zachodzącą między związkami dwuazowymi i:

a. aminami aromatycznymi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi,

b. fenolami oraz ich eterami,

c. związkami keto-enolowymi posiadającymi czynną grupę metylenową.

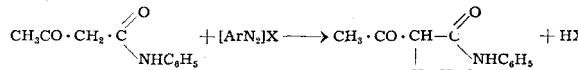
Sprzęganie prowadzi do otrzymywania aminoazo- i hydroksyazozwiązków, które są barwnikami.

Reakcję sprzęgania z aminami i fenolami można przedstawić wg ogólnego równania

$$[ArN_2]X + HArY \longrightarrow ArN{=}NArY + HX$$

Y — może być grupą: NH_2, NH(Ar), NH(Alk), $N(Alk)_2$, OH, O(Alk)

ze związkami ketoenolowymi, np. anilidem kwasu acetylooctowego



Związki dwuazowe nazywamy składnikami czynnymi, a aminy i fenole — składnikami biernymi reakcji sprzęgania.

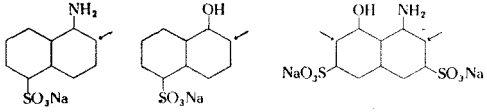
Sprzęganie związków dwuazowych z aminami i kwasami aminosulfonowymi wykonuje się zwykle w środowisku kwasu organicznego lub mineralnego i dlatego w przemyśle przyjęła się nazwa „sprzęgania kwasowego", natomiast z fenolami i kwasami naftolosulfonowymi — w środowisku alkalicznym, stąd pochodzi nazwa „sprzęgania alkalicznego".

REGUŁY OKREŚLAJĄCE MIEJSCE SPRZĘGANIA

Jeżeli w składniku biernym położenie *para* w stosunku do grupy aminowej lub hydroksylowej jest wolne, to sprzęganie zachodzi w tym położeniu. Jeżeli położenie *para* jest zajęte, to sprzęganie odbywa się w położeniu *orto* do grupy aminowej lub hydroksylowej. W niektórych przypadkach sprzęganie w ogóle nie zachodzi.

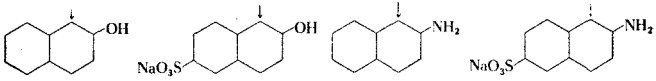
W kwasach 1-aminonaftalenosulfonowych i 1-hydroksynaftalenosulfonowych, w których grupa sulfonowa znajduje się w położeniu 3 lub 5,

grupa azowa wstępuje głównie w położenie 2, a ubocznie — w położenie 4

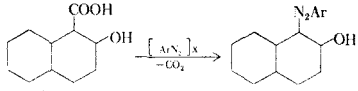


Strzałki wskazują miejsce sprzęgania.

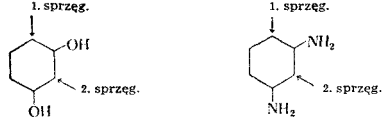
β-Naftol, β-naftyloamina oraz kwasy β-naftolo- i β-naftyloaminosulfonowe sprzęgają się w położeniu 1



Jeżeli położenie 1 jest zajęte, to składniki bierne nie sprzęgają się wcale lub w niektórych przypadkach sprzęganie przebiega z eliminowaniem znajdującego się podstawnika w położeniu 1

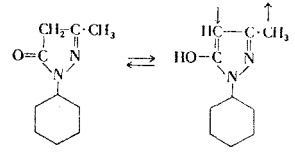


Z m-dwuaminami oraz z rezorcyną związki dwuazowe można sprzęgać dwukrotnie. Przyjmuje się, że sprzęganie zachodzi w sposób następujący:

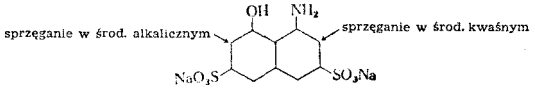


Składnikami biernymi sprzęgania mogą być związki alifatyczne i heterocykliczne, występujące w odmianach ketoenolowych. Sprzęganie następuje z czynną grupą metylenową, np. w pochodnych estru acetylooctowego i pirazolonowych.

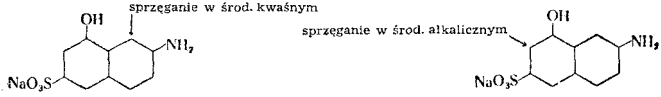
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightleftarrows CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$



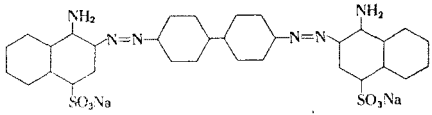
Składniki bierne mające w cząsteczce grupę aminową i hydroksylową można sprzęgać dwukrotnie zachowując kolejność sprzęgania najpierw w środowisku kwaśnym, a następnie w środowisku alkalicznym. W ten sposób można otrzymać barwniki disazowe, np. z kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 (kwas H).



Reguły tej jednak nie można zastosować do wszystkich składników biernych tego typu; tak np. kwas 2-amino-8-hydroksynaftalenosulfonowy-6 (kwas Gamma) można sprzęgać tylko raz albo w środowisku kwaśnym lub alkalicznym.

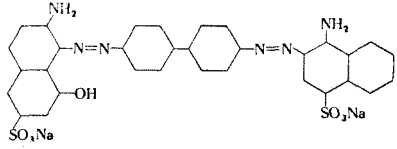


Związki dwuazowe benzydyny i jej homologów można sprzęgać dwukrotnie z tym samym składnikiem biernym lub też wykorzystując większą łatwość sprzęgania jednej grupy dwuazowej można je sprzęgać z dwoma różnymi składnikami biernymi zarówno w środowisku kwaśnym jak i w alkalicznym.



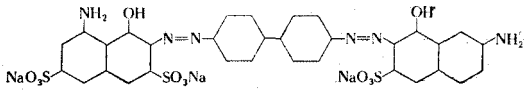
[1]

Czerwień Kongo



[2]

Bordo bezpośrednie BG



[3]

Granat bezpośredni BH

Grupy aminowe w barwnikach azowych, znajdujące się w położeniu meta lub para do grupy azowej, lub znajdujące się w drugim pierścieniu, np. naftalenowym, można dwuazować i otrzymane związki powtórnie sprzęgać ze składnikami biernymi. Grupy aminowe w położeniu orto do ugrupowania azowego nie dwuazują się. Z tego wynika, że grupy aminowe barwników [1] i [2] nie ulegają dwuazowaniu, natomiast w barwniku [3] dwuazują się i następnie sprzęgają.

Niektóre jednopierścieniowe aromatyczne aminy pierwszorzędowe, np. anilina, sprzęgają się na związki dwuazoaminowe, które trudno przegrupowują się na związki azowe. Z amin tych można otrzymać związki azowe przez zablokowanie wodoru grupy aminowej za pomocą aldehydu mrówkowego i kwaśnego siarczynu sodowego otrzymując metylo-ω-sulfoniany,

$$Ar \cdot NH_2 + HC\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + Na \cdot HSO_3 \longrightarrow Ar \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + H_2O$$

które podczas sprzęgania dają związki azowe.

W celu usunięcia grupy metylosulfonowej otrzymany barwnik hydrolizuje się roztworem wodorotlenku i uzyskuje się barwnik aminoazowy.

Podobnie zachowują się aminy z grupą aminową zabezpieczoną grupą arylosulfonylową lub kwasy sulfaminowe $Ar \cdot NHSO_3H$. Aminy posiadające grupy metylowe lub alkoksylowe w położeniach orto i meta nie dają związków dwuazoaminowych.

Łatwość, z jaką następuje reakcja sprzęgania, zależy od składnika czynnego i biernego. Zachodzi ona łatwiej z fenolami i związkami ketoenolowymi niż z aminami. Czynność związku dwuazowego w reakcji sprzęgania zwiększają najbardziej chlorowce, a następnie grupy: nitrowa, sulfonowa, karboksylowa i karbonylowa. Te same podstawniki osłabiają czynność składników biernych. Dobierając warunki reakcji sprzęgania należy zatem uwzględniać czynność obu składników — biernego i czynnego.

SPRZĘGANIE

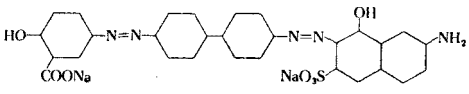
Sprzęganie wykonuje się w tej samej aparaturze, w której było przeprowadzone dwuazowanie, zwykle w roztworach wodnych możliwie stę-

żonych utrzymując pH w granicach 3,5—7,0 dla amin i 5,0—9,0 dla fenoli. Podczas sprzęgania konieczne jest stałe mieszanie i utrzymywanie wskazanej dla danego przypadku temperatury. Mieszanie przy sprzęganiu powinno być silniejsze niż przy dwuazowaniu. Temperatury sprzęgania wahają się w dość szerokich granicach od 0—40°, a nawet wyżej, i zależne są od łatwości sprzęgania składników i trwałości związków dwuazowych. Chłodzenia roztworów dokonywa się przez wrzucanie lodu do roztworu, a temperaturę sprzęgania utrzymuje się na jednakowym poziomie przez obłożenie naczynia lodem.

Przy użyciu kwasów naftolo-, naftyloamino- i aminonaftolosulfonowych należy uwzględniać procentowość używanego produktu.

Kolejność dodawania składników zależy od rodzaju sprzęgania. Podczas sprzęgania w środowisku alkalicznym związek dwuazowy wkrapla się powoli do składnika biernego. Podczas sprzęgania w środowisku kwaśnym z aminami i kwasami naftyloaminosulfonowymi związek dwuazowy można dodawać do soli aminy, natomiast sprzęgając z kwasami aminonaftolosulfonowymi postępuje się odwrotnie — do kwaśnego roztworu związku dwuazowego dodaje się roztworu soli sodowej tych kwasów. W razie odwrotnego postępowania sprzęganie mogłoby zachodzić również w sąsiedztwie grupy hydroksylowej. Podczas sprzęgania w środowisku kwaśnym należy bezwzględnie unikać nadmiaru kwasu azotawego w związkach dwuazowych. Kwas wydzielający się (hamuje reakcję) podczas sprzęgania w środowisku kwaśnym zobojętnia się przez powolne dodawanie octanu sodowego lub węglanu sodowego.

Jeżeli zdwuazowaną benzydynę sprzęga się z dwoma różnymi składnikami biernymi, to sprzęganie przeprowadza się najpierw z tym składnikiem, który sprzęga się trudniej.



1. sprzęganie 2. sprzęganie

Reakcję sprzęgania prowadzi się zwykle wobec nadmiaru składnika biernego ok. 3—5%, jeżeli sprzęganie przebiega z trudnością, ilość tę zwiększa się do 20%.

W czasie sprzęgania bardzo ważna jest kontrola reakcji i stwierdzenie jej końca.

Do tego celu służą:

1. roztwór zdwuazowanej p-nitroaniliny, zobojętniony wobec papierka kongo octanem sodowym,

2. alkaliczny roztwór β-naftolu, kwasu H lub soli R i dla trudno sprzęgających się związków dwuazowych alkaliczny roztwór rezorcyny.

Próbę wykonuje się w ten sposób, że za pomocą bagietki przenosi się kroplę mieszaniny reakcyjnej na bibułę filtracyjną, na której tworzy się plama o bezbarwnej obwódce. Z jednej strony obwódki umieszcza się kroplę roztworu zdwuazowanej p-nitroaniliny, z drugiej strony — kroplę roztworu β-naftolu, tak aby powstałe plamy zetknęły się z plamą roztworu badanego. Jeśli w mieszaninie znajduje się nadmiar związku dwuazowego, to w miejscu zetknięcia się z roztworem β-naftolu powstaje barwna smuga. W razie nadmiaru składnika biernego barwna plama powstaje w miejscu zetknięcia się kropli zdwuazowanej p-nitroaniliny z roztworem badanym. Reakcję uważa się za ukończoną wówczas, gdy w mieszaninie reakcyjnej nie wykrywa się nadmiaru związku dwuazowego. Podczas syntezy barwników bardzo łatwo rozpuszczalnych nie można otrzymać na bibule plamy z bezbarwną obwódką, dlatego przed dokonaniem próby małą ilość mieszaniny reakcyjnej należy wysolić solą, pobrać kilka kropel na bibułę i sprawdzić tak jak poprzednio.

Fenole i związki ketoenolowe sprzęga się zwykle w postaci ich soli sodowych w roztworze węglanu sodowego. W tym celu rozpuszcza się je w stechiometrycznej ilości wodorotlenku sodowego (nadmiar wodorotlenku jest szkodliwy, gdyż rozkłada związki dwuazowe). Do sprzęgania fenoli ze związkami nitrodwuazowymi zamiast węglanu sodowego używa się octanu sodowego, gdyż węglan sodowy może zmieniać związki nitrodwuazowe w związki nie sprzęgające się. Fenole można sprzęgać także w postaci drobnej zawiesiny strąconej kwasem octowym lub solnym z roztworu ich soli. Do zobojętnienia kwasu wydzielającego się podczas reakcji używa się octanu sodowego lub węglanu wapniowego.

Aminy rozpuszczalne w wodzie lub w środowisku rozcieńczonych kwasów sprzęga się w postaci takich roztworów.

Aminy nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach sprzęga się rozpuszczając je w rozpuszczalnikach organicznych, np. w alkoholu lub acetonie, albo w postaci świeżo strąconej zawiesiny z dodatkiem środków dyspersyjnych.

Kwasy naftyloaminosulfonowe sprzęga się w postaci ich soli sodowych z dodatkiem octanu sodowego, który wystarcza do zobojętnienia kwasu wydzielającego się podczas reakcji.

Kwasy aminonaftolosulfonowe można sprzęgać zarówno w środowisku kwaśnym, jak i w środowisku alkalicznym.

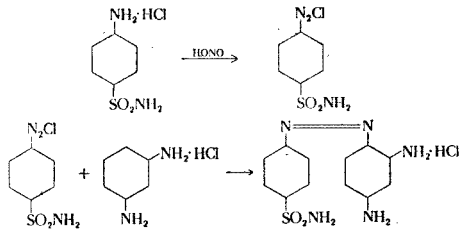
Sprzęganie w środowisku kwaśnym. Przygotowuje się roztwór soli sodowej przez rozpuszczenie kwasu w węglanie sodowym, następnie studzi i strąca wolny kwas aminonaftolosulfonowy dolewając kwasu solnego aż

do zmiany odczynu wobec papierka kongo. Następnie wlewa się zawiesinę kwasu do roztworu związku dwuazowego.

Sprzęganie w środowisku alkalicznym. Kwas aminonaftolosulfonowy rozpuszcza się w wodzie z ilością węglanu sodowego wystarczającą do zobojętnienia grupy sulfonowej, a następnie dodaje się nadmiar węglanu potrzebny do sprzęgania. Roztwór studzi się i powoli wlewa się do niego związek dwuazowy unikając lokalnego nagromadzenia się kwaśnego roztworu związku dwuazowego (możliwość sprzęgania w środowisku kwaśnym).

174. CHLOROWODOREK 4'-SULFAMIDO-2,4-DWUAMINOAZOBENZENU (prontosil rubrum)

Opracowali E. Borowski i H. Weyna



Odczynniki		Aparatura	
Sulfanilamid	43 g	Mieszadło mechaniczne	
m-Fenylenodwuamina	32 g	Łaźnia wodna	
Azotyn sodowy	18 g	Zlewka	4 l
Octan sodowy	88 g	Kolba kulista	4 l
Kwas solny stęż.	100 ml	Płaszcz do ogrzewania lejka	
Węgiel aktywny		Lejek sitowy	
Lód		Kolby stożkowe	
		Kolba ssawkowa	
		Parownica	

W zlewce poj. 4 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, rozpuszcza się na gorąco 43 g (0,25 mola) sulfanilamidu w 2,1 l wody dodając 64 ml stęż. kwasu solnego. Po oziębieniu do 2° przeprowadza się dwuazowanie, przy czym intensywnie mieszając, wkrapla się w ciągu 30 min. roztwór 18 g (0,26 mola) azotynu sodowego w 150 ml wody. Przebieg dwuazowania kontroluje się za pomocą papierka jodoskrobiowego. Temperaura mieszaniny reagującej nie powinna przekroczyć 5°. Nie przerywając mieszania

i chłodzenia wlewa się następnie strumieniem roztwór 31,7 g (0,29 mola) m-fenylenodwuaminy w 340 ml wody i 46 ml stęż. kwasu solnego, a następnie ciągle mieszając dodaje się nasycony roztwór wodny 88 g octanu sodowego. Po dodaniu całej ilości octanu sodowego przerywa się chłodzenie i umieszcza się zlewkę z zawartością na łaźni wodnej ogrzewając do chwili rozpuszczenia się bezpostaciowego produktu, po czym pozostawia się roztwór do krystalizacji. Krystaliczny produkt odsącza się i oczyszcza przez powtórną krystalizację z 2 l wody z dodatkiem węgla aktywnego.

Wydajność: 55—61 g (67—74% wyd. teor. w stosunku do sulfanilamidu).

Chlorowodorek 4'-sulfamido-2,4-dwuaminoazobenzenu jest rozpuszczalny w wodzie (w 100 g wody w temp. 20° rozpuszcza się 0,25 g; w temp. 100° — 1,2 g). Krystalizuje w postaci czerwonych drobnych igiełek o *tt.* 247—251°.

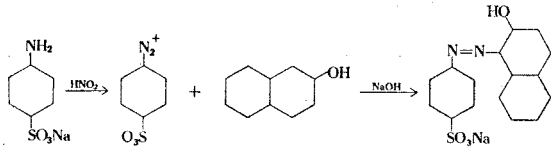
Metody otrzymywania

Powyższy przepis opracowany został na podstawie metody stosowanej w przemyśle [Lespagnol, Pharmacie Chimique, **1945**, 445].

175. ORANŻ β-NAFTOLOWY

(oranż II)

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
Sulfanilan sodowy (patrz **45**)	23,1 g	Zlewki porcelanowe	500 ml, 1 l
β-Naftol (patrz **155**)	**14,5 g**	Lejek sitowy	
Kwas siarkowy 90-proc.	12,0 g	Kolba ssawkowa	
Azotyn sodowy	7,0 g		
Wodorotlenek sodowy	5,5 g		
Węglan sodowy	2—3 g		
Sól kuchenna	120 g		

W zlewce porcelanowej poj. 500 ml zadaje się 23,1 g (0,1 mola) sulfanilanu sodowego 100 ml wody, dość silnie mieszając. Następnie uzupełnia się roztwór wodą do objętości 200 ml i miesza do całkowitego rozpuszczenia sulfanilanu. Po rozpuszczeniu dodaje się 20—30 g lodu w celu ostudzenia roztworu do temp. +5°, po czym wlewa powoli 12 g 90-proc. kwasu

siarkowego. Temperatura podnosi się o 2—3 stopnie, a z roztworu wypada wolny kwas sulfanilowy w postaci drobnego, białego osadu. Mieszając silnie nadal, dodaje się powoli z wkraplacza 7 g (0,1 mola) azotynu sodowego rozpuszczonego w 20 ml wody. Ukończenie reakcji bada się na papierek jodoskrobiowy, przy czym przez cały czas należy sprawdzać kwasowość roztworu na papierek kongo. Temperatura reakcji podnosi się do 13—15° (*1*). Większość zdwuazowanego kwasu sulfanilowego znajduje się w osadzie. Objętość roztworu wynosi 250 ml.

W grubościennej zlewce porcelanowej poj. 1 l rozpuszcza się 14,5 g (0,1 mola) β-naftolu w 80 ml wody i 4,8 g wodorotlenku sodowego w postaci roztworu 40-proc. Mieszaninę ogrzewa się do temp. 90—95°, przy czym cały naftol powinien rozpuścić się.

Po całkowitym sklarowaniu się roztworu, studzi się go do temp. 10° (lodem) i uzupełnia wodą do objętości 300 ml (*2*).

Przygotowany uprzednio zdwuazowany kwas sulfanilowy zobojętnia się węglanem sodowym (2—3 g) w ten sposób, aby odczyn był jeszcze kwaśny wobec lakmusu, lecz nie wykazywał kwasowości wobec papierka kongo; roztwór ten mieszając w ciągu 10—15 min. wlewa się do przygotowanego oziębionego roztworu β-naftolu. Temperatura sprzęgania powinna wynosić poniżej 10° (*3*), środowisko zaś powinno być alkaliczne (wobec żółcieni brylantowej). W przypadku słabej alkaliczności dodaje się jeszcze wodorotlenku sodowego (z reszty przygotowanego roztworu). β-Naftol przez cały czas powinien być w niewielkim nadmiarze, co sprawdza się na bibule (otoczka pomarańczowa ze zdwuazowaną p-nitroaniliną). Masę miesza się jeszcze przez ok. 25 min. w celu ukończenia sprzęgania aż do osiągnięcia bezbarwnej plamy z przesączu na bibule. Następnie ogrzewa się zawartość zlewki do temp. 60°, przez co cały barwnik przechodzi do roztworu i sączy się. Z przesączu wysala się oranż II solą kuchenną (120 g) na gorąco (temp. 60°) aż do osiągnięcia bezbarwnej plamy z przesączu na bibule. Wtedy pozostawia się całość do ostygnięcia i sączy.

Wydajność ok. 40 g (ok. 82% wyd. teor.).

Oranż II, zwany również oranżem β-naftolowym, jest barwnikiem na wełnę, ciągnącym na włókno z kąpieli kwaśnej z dodatkiem soli glauberskiej. Barwi on również jedwab, drewno, skórę, papier. Ze względu na żywość odcienia i na dość dobrą trwałość ma duże znaczenie przemysłowe.

Uwagi

1. Podczas studzenia rozpuszczonego β-naftolu nie powinien on wypadać z roztworu, gdyby jednak wypadał, należy dodać nieco roztworu wodorotlenku.

2. Podczas dwuazowania kwasu sulfanilowego temperatura nie powinna przekroczyć 13°; w razie potrzeby należy natychmiast dodać lodu.

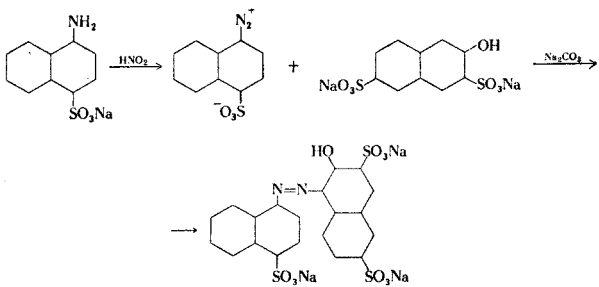
3. W czasie sprzęgania temperatura reakcji nie powinna w żadnym wypadku przekroczyć 15°.

Metody otrzymywania

Oranż β-naftolowy otrzymuje się przez sprzęganie kwasu p-benzenodwuazosulfonowego z β-naftolem [Russig. J. prakt. Chem. [2] **62** 56 (1900)].

176. AMARANT I
(Rubin Wiktoria)

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
Naftionian sodowy (patrz **50**)	4,9 g	Zlewki	100 i 500 ml
Kwas solny 30-proc.	5 ml	Wkraplacz	
Azotyn sodowy	1,7 g	Lejek sitowy	
Sól R (patrz **53**)	7,2 g	Kolba ssawkowa	
Węglan sodowy	5,8 g		
Sól kuchenna	45,0 g		

W zlewce poj. 100 ml rozpuszcza się 4,9 g (0,02 mola) 100-proc. naftionianu sodowego w 35 ml wody i 5 ml ciepłego kwasu solnego 30-proc. Całość ogrzewa się do temp. 30° i w tej temperaturze dwuazuje 1,7 g (0,025 mola) azotynu sodowego rozpuszczonego w 10 ml wody. Roztwór azotynu dodaje się powoli w ciągu ok. 2 godz. podczas energicznego mieszania. Koniec dwuazowania sprawdza się na papierek jodoskrobiowy przy jednoczesnym sprawdzaniu kwasowości reakcji na papierek kongo.

Po zakończeniu dwuazowania roztwór oziębia się do temp. 8—10° i wlewa wolno porcjami w ciągu ok. 1 godz. do 7,2 g (0,022 mola) soli R (sól so-

dowa kwasu 2-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6) rozpuszczonej w 165 ml wody ochłodzonej do temp. 10°; do wody dodaje się 5,8 g węglanu sodowego oraz 45 g soli kuchennej. Dodatek soli kuchennej znacznie ułatwia późniejsze sączenie. Sól R powinna być w minimalnym nadmiarze, co sprawdza się po obwódce plamy na bibule ze zdwuazowaną p-nitroaniliną. Po wlaniu całkowitej ilości związku dwuazowego miesza się masę dalej w ciągu 1,5—2 godz., po czym wysala dodając jeszcze 20 g soli kuchennej. Miesza się przez 20 min., sączy i suszy w temp. 45°.

Wydajność: 7,6 g (68% wyd. teor.).

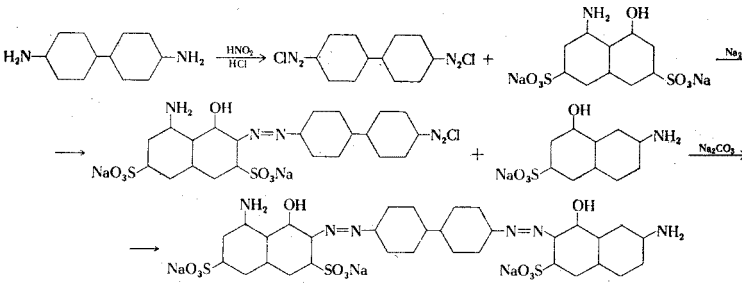
Amarant I, zwany dawniej Rubinem Viktoria i obecnie jeszcze często spotykany pod tą nazwą, jest typowym barwnikiem kwasowym. Barwi wełnę z kąpieli kwaśnej z dodatkiem soli glauberskiej na kolor czerwony o niebieskim odcieniu. Zabarwia również drewno, jedwab naturalny, pióra itp. Ze względu na żywy odcień i dobrą trwałość posiada duże zastosowanie w przemyśle włókienniczym.

Metody otrzymywania

Amarant I otrzymuje się przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu naftionowego z kwasem 2-hydroksynaftalenodwusulfonowym-3,6 [pat. niem. 3229; Frdl. **1**, 379; pat. niem. 5411; Frdl. **1** 358; Knecht, J. Soc. Dyers. **2**, 24 (1886); **10**, 150 (1894)].

177. GRANAT BEZPOŚREDNI BH

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
Benzydyna czysta (patrz **281**)	5,5 g	Zlewka porcelanowa	500 ml
Kwas solny 30-proc.	16,0 ml	2 zlewki	300 ml
Azotyn sodowy	4,2 g	Lejek sitowy	

Kwas H (patrz 344)	10,2 g	Kolba ssawkowa
Kwas Gamma	7,5 g	
Węglan sodowy	15,0 g	
Sól kuchenna		

W zlewce zawierającej 45 ml wody umieszcza się 5,5 g (0,03 mola) czystej benzydyny i ogrzewa w ciągu 0,5 godz. z 7,5 ml 30-proc. kwasu solnego do temp. 80°, dzięki czemu benzydyna przechodzi do roztworu. Aby roztwór był zupełnie przezroczysty, do zakwaszania należy używać kwasu solnego nie zawierającego kwasu siarkowego. Gdy całkowita ilość benzydyny rozpuści się, dodaje się 60 g lodu, wskutek czego temperatura obniża się do 0—2°. Dodaje się wtedy resztę kwasu solnego, tj. 8,5 ml, a następnie roztwór 4,2 g (0,06 mola) azotynu sodowego w 135 ml wody. Po kilku chwilach dwuazowanie jest ukończone. Wtedy dodaje się 60 g lodu i ok. 1,5 g. węglanu sodowego aż do zaniku kwaśnego odczynu wobec papierka kongo.

Do tak przygotowanego roztworu wlewa się silnie mieszając 10,2 g (0,032 mola) kwasu H rozpuszczonego w 40 ml wody i 6 g węglanu sodowego. Temperatura sprzęgania wynosi 6—8°, środowisko alkaliczne wobec żółcieni brylantowej. Kwas H powinien znajdować się w bardzo niewielkim nadmiarze (na bibule słabo czerwona obwódka ze zdwuazowaną p-nitroaniliną). Produkt znajduje się w osadzie. Miesza się jeszcze przez 20—30 min. w celu całkowitego sprzęgnięcia, tj. do zaniku obwódki na bibule z kwasem H. Natychmiast po jej zaniku dodaje się energicznie mieszając 7,5 g (0,025 mola) kwasu Gamma (kwas 2-amino-8-hydroksynaftalenosulfonowy-6) rozpuszczonego w 45 ml wody z dodatkiem 7,5 g węglanu sodowego. Temperatura wynosi 10—12°, środowisko alkaliczne wobec żółcieni brylantowej. kwas Gamma w małym nadmiarze (brązowa obwódka na bibule ze zdwuazowaną p-nitroaniliną). W celu zupełnego sprzęgnięcia miesza się masę jeszcze ok. 2 godz., po czym wysala na zimno niewielką ilością soli kuchennej, odsącza i suszy.

Wydajność: ok. 17 g (ok. 70% wyd. teor.).

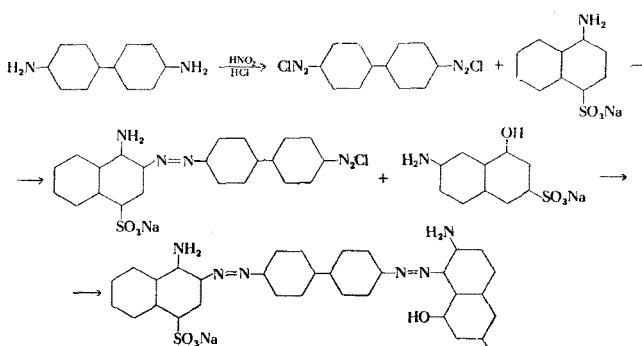
Granat bezpośredni BH jest barwnikiem bezpośrednim; ciągnie na włókna roślinne z kąpieli zawierającej sól glauberską lub kuchenną, lecz bez dodatku węglanu sodowego. Używany do mieszanek na półwełnę. Jednak jest on mało trwały.

Metody otrzymywania

Granat bezpośredni BH otrzymuje się przez dwuazowanie benzydyny i kolejne sprzęganie związku tetrazoniowego z kwasem H i kwasem Gamma [pat. niem. 68462. Friedl. 3, 674].

178. BORDO KREZOTYNOWE BG

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki

Benzydyna, zasada (patrz **281**)	18,4 g
Naftionian sodowy (patrz **50**)	24,6 g
Kwas G (2-amino-8-hydroksy-naftalenosulfonowy-6)	27,2 g
Octan sodowy	40,0 g
Kwas solny 30-proc.	46 ml
Azotyn sodowy	14,0 g
Sól kuchenna	100—120 g

Aparatura

Zlewka	500 ml
Zlewka grubościenna porcelanowa	1 l
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

Dwuazowanie benzydyny. W zlewce poj. 500 ml rozpuszcza się 18,4 g (0,1 mola) benzydyny w 23 ml 30-proc. kwasu solnego i 150 ml wody, ogrzewając do temp. 70°. Benzydyna przechodzi do roztworu. Po rozpuszczeniu benzydyny studzi się roztwór do temp. 30—40° i dodaje ok. 50 g lodu wskutek czego temperatura opada do 8°. Dodaje się wtedy ponownie 23 ml kwasu solnego, po czym wlewa się w ciągu 10 sek. 70 ml 20-proc. roztworu (14 g, 0,2 mola) azotynu sodowego. Temperatura powinna wynosić 10—12° i roztwór powinien stać się klarowny w ciągu 1 min. Należy sprawdzić koniec dwuazowania wobec papierka jodoskrobiowego, jednocześnie sprawdzając kwasowość wobec papierka kongo. Jeżeli roztwór jest silnie kwaśny, dodaje się nieco octanu sodowego, aż papierek kongo zabarwi się na kolor słabofioletowy.

Sprzęganie I. Przygotowany w powyższy sposób roztwór zdwuazowanej benzydyny wlewa się powoli do roztworu 24,6 g (0,1 mola) naftionianu sodowego rozpuszczonego w 300 ml wody (o temp. 30°) z dodatkiem

30 g octanu sodowego i następnie ostudzonego. Masa bardzo gęstnieje (trzeba dokładnie przestrzegać objętości podanych w przepisie, gdyż zmniejszenie ich powoduje często zniszczenie barwnika). Sprzęganie prowadzi się w środowisku kwaśnym wobec lakmusu (w razie potrzeby lekko zakwasić kwasem octowym).

Połączenie przejściowe tzw. „baza", znajduje się w osadzie. Należy mieszać tak długo, aż zniknie obwódka z kwasem H (na bibule umieszcza się kroplę roztworu i obok kroplę zmieszanego z wodą kwasu H) i w miejscu zetknięcia się dwóch plam nie będzie czerwonofioletowego zabarwienia, niewielki nadmiar naftionianu utworzy pomarańczowoczerwoną obwódkę ze zdwuazowaną p-nitroaniliną (*1*).

Sprzęganie II. Gdy „baza" jest gotowa, dodaje się szybko 27,2 g (0,1 mola) kwasu G (sól sodowa) rozpuszczonego w 200 ml wody. Roztwór powinien dawać wyraźne brązowoczerwone zabarwienie ze zdwuazowaną p-nitroaniliną (*2*).

Sprzęganie zachodzi powoli. Dla pełniejszego sprzęgnięcia masę reakcyjną miesza się w ciągu 4 godz. w temp. 30°, w ciągu 2 godz. w temp. 40° i w ciągu 2 godz. w temp. 50°, po czym ogrzewa się ją do temp. 70° i dodaje nieco węglanu sodowego do odczynu alkalicznego wobec lakmusu. Należy to przeprowadzać ostrożnie ze względu na pienienie się roztworu. Po zalkalizowaniu gotowy barwnik wysala się 100—120 g soli kuchennej, miesza przez 20 min., sączy i suszy w temp. 60—70°.

Wydajność: ok. 47 g (ok. 65% wyd. teor.).

Bordo krezotynowe jest barwnikiem bezpośrednim (substantywnym), ciągnącym na bawełnę z kąpieli słabo alkalicznej. Oprócz bawełny barwi również inne włókna roślinne oraz jedwab wiskozowy.

Uwagi

1. Po pierwszym sprzęgnięciu z naftionianem nie wolno pozostawiać bazy bez dalszej przeróbki, gdyż zaczyna się drugie sprzęganie z naftionianem i bordo w efekcie pozostaje zbyt żółte. Ponadto po sprzęgnięciu z kwasem G, nadmiar zdwuazowanej benzydyny nadaje temu barwnikowi niebieski i tępy odcień.

2. Roztwór kwasu G należy uprzednio przygotować przez rozpuszczenie go w wodzie z węglanem sodowym i przed samym sprzęganiem w razie potrzeby zakwasić kwasem octowym w ten sposób, aby odczyn roztworu był kwaśny wobec lakmusu. Alkaliczny roztwór kwasu G daje tępy odcień z brązowym refleksem (bardzo niepożądany).

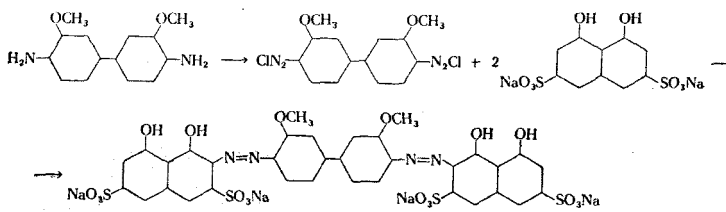
Metody otrzymywania

Bordo krezotynowe BG otrzymuje się przez dwuazowanie benzydyny i kolejne sprzęganie związku tetrazoniowego z kwasem naftionowym

i kwasem 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowym [pat. niem. 54084, Frdl, 2, 384].

179. BŁĘKIT BEZPOŚREDNI G

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
o-Dwuanizydyna	12,2 g	Zlewki porcelanowe	1 l, 500 ml
Kwas chromotropowy	35,2 g	Wkraplacz	
Kwas solny	93 ml	Lejek sitowy	
Węglan sodowy	28,0 g	Kolba ssawkowa	
Azotyn sodowy	7,0 g		
Sól kuchenna	120,0 g		

W zlewce poj. 500 ml zadaje się 12,2 g (0,05 mola) o-dwuanizydyny. 150 ml wody i dodaje 93 ml 30-proc. kwasu solnego. Dwuanizydyna może być nie rozpuszczona. Następnie dodaje się lodu do osiągnięcia temp. 0—1° i wkrapla powoli, energicznie mieszając, 7 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 18 ml wody w ten sposób, aby był w małym nadmiarze, co sprawdza się papierkiem jodoskrobiowym. Jednocześnie bada się kwasowość roztworu na papierek kongo. Temperatura dwuazowania wynosi poniżej 5° (*1*). Dodawanie azotynu trwa ok. 1,5 godz., po czym miesza się jeszcze ok. 1 godz. w celu całkowitego zdwuazowania. Po ukończeniu tego procesu zobojętnia się roztwór węglanem sodowym do słabo kwaśnego odczynu wobec papierka kongo.

W tym czasie przygotowuje się roztwór 35,2 g (0,11 mola) kwasu chromotropowego w 200 ml wody i dodaje wolno (porcjami), energicznie mieszając, 8 g węglanu sodowego (burzenie!). Po rozpuszczeniu się kwasu studzi się roztwór do temp. 0—2° i dodaje 20 g węglanu sodowego. Jednocześnie energicznie mieszając dodaje się związek dwuazowy i 100 g soli kuchennej. Dodatek soli znacznie ułatwia późniejsze sączenie barwnika i chroni przed rozkładem w czasie sprzęgania. Kwas chromotropowy powinien być zawsze w małym nadmiarze, co daje się łatwo sprawdzić po czerwonej obwódce na bibule ze zdwuazowaną p-nitroaniliną (*2*). Środowisko powinno być alkaliczne wobec żółcieni brylantowej (obwódka

pomarańczowa). W celu całkowitego sprzęgnięcia miesza się masę jeszcze przez 2—3 godz., następnie sączy i suszy.

Wydajność: 28 g (64% wyd. teor.).

Błękit bezpośredni G, zwany również błękitem dwuanilowym G, jest barwnikiem substantywnym i ciągnie na włókna roślinne z kąpieli obojętnej lub słabo alkalicznej. Może być doskonale miedziowany zarówno na włóknie, jak i w substancji; wówczas znany jest pod nazwą błękitu siriusowego trwałego GSL.

Uwagi

1. Podczas dwuazowania należy zwrócić uwagę na temperaturę (powinna być poniżej 5°), gdyż przekroczenie tej temperatury powoduje łatwy rozkład związku dwuazowego.

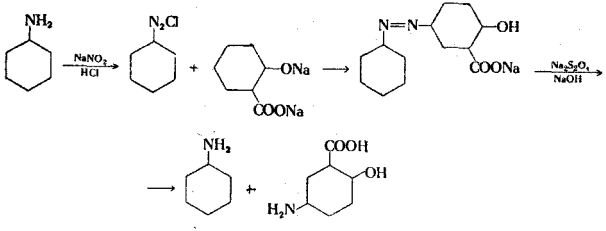
2. Pod koniec sprzęgania kwas chromotropowy powinien być w nadmiarze. Niedomiar kwasu powoduje tworzenie się produktów ubocznych, trudnych do oddzielenia i przytępiających odcień barwnika.

Metody otrzymywania

Błękit bezpośredni G otrzymuje się przez dwuazowanie o-dwuanizydyny i sprzęganie związku tetrazoniowego z kwasem chromotropowym [pat. niem. 74593, Friedl. 3, 684].

180. KWAS 5-AMINO-2-HYDROKSYBENZOESOWY

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
Anilina (patrz **184** i **185**)	28 g	Zlewki grubościenne	300 i 500 ml
Kwas solny 30-proc.	190 ml	Lejek sitowy	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40-proc.	170 ml	Kolba ssawkowa	
Azotyn sodowy 100-proc.	21 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Węglan sodowy	9 g		
Podsiarczyn sodowy	120 g		
Kwas salicylowy 100-proc.	42 g		

Do zlewki grubościennej poj. 300 ml, umieszczonej w misce z lodem i solą oraz zaopatrzonej w mieszadło, wprowadza się 28 g (0,3 mola) aniliny i 75 ml wody i wlewa energicznie mieszając 75 ml 30-proc. kwasu solnego. Mieszając nadal oziębia się roztwór do temp. ok. -2^0 i dodaje wtedy 21 g (0,32 mola) azotynu sodowego w postaci 35-proc. roztworu wodnego w ten sposób, aby temperatura nie przekroczyła $+2^0$. Jednocześnie kontroluje się przebieg procesu za pomocą papierka jodoskrobiowego (koniec dwuazowania) i kongo (kwasowość). Podczas dodawania azotynu roztwór powinien mieć odczyn kwaśny. Azotyn dodaje się tak długo, aż kropla roztworu będzie wywoływała na papierku jodoskrobiowym natychmiastowe lekkoniebieskie zabarwienie nie przemijające w ciągu 10 min. W przypadku amin trudno dwuazujących się zabarwienie na papierku jodoskrobiowym znika dopiero po upływie 3—4 min. Dlatego też dwuazowanie można uważać za ukończone wtedy, gdy dwie próby z papierkiem jodoskrobiowym wykonane w odstępach 5 min. wykazują jednakowe zabarwienie.

Po zdwuazowaniu aniliny zawartość zlewki miesza się jeszcze przez 15 min., po czym bardzo ostrożnie zobojętnia węglanem sodowym prawie do zaniku odczynu kwaśnego wobec papierka kongo (ok. 9 g Na_2CO_3). Roztwór związku dwuazowego wlewa się dość szybko do przygotowanego uprzednio roztworu 42 g (0,32 mola) 100-proc. kwasu salicylowego, w mieszaninie 90 ml wody, i 50 ml 40-proc. wodorotlenku sodowego, z dodatkiem 3 g węglanu sodowego. Temperatura w czasie sprzęgania powinna wynosić ok. 3^0. Sprzęganie rozpoczyna się natychmiast, co widać po intensywnym żółtym zabarwieniu mieszaniny reagującej. Po dodaniu około połowy całkowitej ilości związku dwuazowego roztwór staje się brunatnożółty, a sprzęganie zachodzi już znacznie wolniej. Po wlaniu całkowitej ilości związku dwuazowego miesza się go jeszcze w ciągu 4 godz. w celu całkowitego sprzęgnięcia składników (temp. 4—6^0), następnie sączy się utworzony barwnik przemywając go dobrze nasyc. roztworem soli kuchennej. Odsączony produkt rozpuszcza się następnie w 120 ml 40-proc. NaOH, ogrzanego do temp. 80—85^0, wskutek czego całkowicie przechodzi on do roztworu. Utrzymując nadal tę temperaturę dodaje się w ciągu 15—20 min. 120 g podsiarczynu sodowego. Po upływie kilku minut roztwór całkowicie się odbarwia (*1*). Miesza się go jeszcze ok. 10 min., oddestylowuje powstałą anilinę z parą wodną, a pozostały roztwór sączy (*2*). Gorący przesącz miesza się energicznie i dodaje bardzo powoli kwasu solnego, aż do odczynu słabo kwaśnego wobec lakmusu (w tym celu zużywa się ok. 120 ml 30-proc. kwasu solnego (*3*)). Kwas 5-aminosalicylowy wypada w postaci brudnobiałego osadu krystalicznego. Ciecz z osadem odstawia

się na noc, po czym sączy i osad przemywa zimną wodą. Suszyć należy go w temp. 75°.

Czysty kwas 5-aminosalicylowy jest biały, drobnokrystaliczny i topi się w temp. 283°. Łatwo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, kwasach i ługach, a trudno — w eterze. Ma duże znaczenie w przemyśle barwników.

Uwagi

1. Jeśli po dodaniu całkowitej ilości podsiarczynu odbarwienie nie nastąpi w ciągu 10—15 min., należy dodać jeszcze trochę tego odczynnika lub kilka kropli stęż. roztworu wodorotlenku sodowego aż do całkowitego odbarwienia roztworu, w przeciwnym bowiem razie wydajność reakcji znacznie obniży się. Cały proces redukcji prowadzony być musi w środowisku silnie alkalicznym (wobec fenoloftaleiny). Odczyn środowiska najlepiej sprawdzać papierkami fenoloftaleinowym i fenantrenowym; ten ostatni pod działaniem podsiarczynu w obecności wodorotlenku sodowego wykazuje bardzo ostre przejście od żółcieni do błękitu.

2. Kwas benzenoazosalicylowy można redukować również żelazem w obecności kwasu mineralnego lub pyłem cynkowym w środowisku alkalicznym.

3. Podczas wytrącania kwasu aminosalicylowego kwas solny należy dodawać bardzo ostrożnie, gdyż nadmiar powoduje ponowne przejście produktu do roztworu. Zakwaszanie najlepiej zakończyć za pomocą kwasu octowego.

Metody otrzymywania

Kwas 5-amino-2-hydroksybenzoesowy otrzymuje się przez redukcję kwasu 5-benzenoazosalicylowego [A. Fischer, Schaab-Rosenberg, Ber. **32**, 81 (1899); Fierz. David, Blangey, Grundl. Operat. d. Farbenchemie, Wien, 1947] lub przez redukcję kwasu 5-nitrosalicylowego [Beilstein, Ann. **130**, 243 (1864)].

XXIV A. REDUKCJA

Opracowali W. Miecznikowska-Stolarczyk i B. Oprządek

Redukcję związków organicznych można przeprowadzić za pomocą licznych środków redukcyjnych. Ich siła redukująca może być zmieniana w pewnych granicach przez odpowiedni dobór stężenia, temperatury, ciśnienia, środowiska itp. Granice te są niekiedy bardzo szerokie, jak na przykład w przypadku redukcji wodorem w obecności katalizatorów lub wodorem wydzielanym elektrolitycznie, gdyż minimalna zmiana w sposobie przyrządzania katalizatora lub w składzie materiału katody może całkowicie zmienić zakres stosowalności metody.

Badania eksperymentalne wykazały, że w zasadzie nie istnieją środki redukujące jeden tylko układ. Każdy środek redukujący może być stosowany do redukcji wielu różnych związków i, odwrotnie, każdy związek można zredukować za pomocą kilku różnych środków. Istnieje jednak dla każdej grupy związków organicznych jedna lub kilka metod redukcji najlepiej nadających się do tego celu. Te same środki z innymi związkami mogą nie reagować wcale lub dawać gorsze wyniki.

W dalszym ciągu omówione zostaną ważniejsze metody redukcji z zaznaczeniem, dla której grupy związków organicznych znajdują one największe zastosowanie.

REDUKCJA ORTĘCIĄ SODOWĄ

Własności redukujące ortęci sodowej w znacznym stopniu zależą od jej czystości. Z tego powodu zarzucono dawny sposób otrzymywania jej w naczyniach żelaznych zastępując je porcelanowymi i szklanymi. Ogólnie stosowany sposób postępowania jest następujący: do rtęci umieszczonej w moździerzu porcelanowym wprowadza się kawałki sodu za pomocą bagietki szklanej zakończonej ostrzem. Reakcja zachodzi szybko i gwałtownie. W miarę dodawania mieszaninę lekko podgrzewa się, tak aby cały czas była ciekła. Po skończeniu dodawania (w ilości obliczonej dla żądanego stężenia) ortęć oziębia się i rozdrabnia mechanicznie, jeżeli jest stała (zawartość sodu ponad 1,25%).

Bardzo dogodną modyfikację tego sposobu otrzymywania podali Read i Lucarini [Ind. Eng. Chem. **17**, 480 (1925)]: sód topi się w małej ilości wrzącego toluenu i wkrapla się powoli rtęć. Gdy minie pierwsza gwałtowna reakcja, dodaje się trochę więcej toluenu, wtedy stopniowo można

przyśpieszyć wkraplanie rtęci. Wskutek egzotermicznej reakcji toluen odparowuje, pozostałą ortęć topi się, a następnie oziębia silnie wstrząsając w celu otrzymania jej w postaci ziarnistej. Ortęć można również otrzymać w płatkach przez wylanie stopu do zimnego ksylenu podczas energicznego mieszania. Znacznie czystszą ortęć uzyskuje się tą samą metodą, jeżeli używa się rtęci destylowanej pod zmniejszonym ciśnieniem i sodu przechowywanego w eterze (nie w nafcie), oczyszczonego z warstwy zewnętrznej za pomocą szklanego noża, a wszystkie czynności wykonuje w atmosferze azotu [Willstätter, Seitz, Bumm, Ber. **61**, 871 (1928)]. Najlepsze wyniki redukcji daje ortęć elektrolityczna. Powstaje ona podczas elektrolizy soli sodowych, najczęściej chlorku. Katodę stanowi rtęć, anoda bywa zwykle platynowa; elektrolit powinien być wysokiej czystości. Proces ten wymaga prądu o dużej gęstości [Bennet, McSmith, J. Am. Chem. Soc. **31**, 799 (1909); Douny-Henault, de Jaer, Compt. rend. **204**, 1176 (1937)].

Redukcję ortęcią sodową prowadzi się w roztworze lub zawiesinie w wodzie lub w alkoholu, często z dodatkiem wodorotlenków alkalicznych czy też kwasów, zależnie od tego w jakim środowisku należy prowadzić reakcję. Rozdrobnioną ortęć dodaje się stopniowo w ilości odpowiadającej 2,5—3 moli sodu na 1 mol potrzebnego wodoru. Większy nadmiar sodu przedłuża czas reakcji nie zwiększając wydajności. Wydajność nie zależy także od wieku i wielkości ziaren. Ortęć sproszkowana działa jednak zbyt gwałtownie. Kolejność dodawania składników mieszaniny jest obojętna [Sperber i inni, J. Am. Chem. Soc. **69**, 915 (1947)]. Redukcję prowadzi się silnie wstrząsając mieszaninę reagującą. Temperatura nie wpływa na rezultat reakcji, lecz jedynie na czas jej trwania. Jeżeli redukcję wykonuje się w niskiej temperaturze, to pod koniec mieszaninę ogrzewa się niezbyt mocno do całkowitego wydzielenia rtęci, którą oddziela się i przemywa wodą lub alkoholem.

Sposób wydzielenia produktu redukcji zależy od jego charakteru. W czasie redukcji powstaje wodorotlenek sodowy alkalizujący stale mieszaninę. Z tego względu redukując związki rozpuszczalne w zasadach można ich użyć początkowo w ilości mniejszej od niezbędnej do całkowitego rozpuszczenia. Jeżeli natomiast reakcja powinna zachodzić w środowisku obojętnym lub kwaśnym, konieczne jest stałe dodawanie kwasu do mieszaniny. Do tego celu używa się przede wszystkim kwasu octowego, rzadziej siarkowego lub solnego.

W pewnych przypadkach zachodzi konieczność prowadzenia redukcji w roztworze o stałym pH w celu uniknięcia zmiany kierunku redukcji [Baeyer, Ann. **245**, 103 (1888)]. Stosowanie roztworów buforowych jest tu jednak ograniczone, gdyż większość z nich przyśpiesza rozkład ortęci. Do nielicznych buforów mogących znaleźć tu zastosowanie należą glikokol

(pH = 9 — 10,5) i fosforan dwusodowy (pH = 10,5 — 12,5). pH mieszaniny można kontrolować w czasie całego procesu za pomocą potencjometrów [1]).

Ze względu na trudności związane z przeprowadzeniem redukcji ortęcią sodową, jak kłopotliwe przygotowywanie i konieczność regenerowania dużych ilości rtęci, zastosowanie tej metody ogranicza się wyłącznie do skali laboratoryjnej. Poza tym redukcja nie zawsze zachodzi całkowicie na skutek zahamowania jej przez nadmiar wodorotlenku sodowego lub soli powstających przy zobojętnianiu.

Ortęć sodowa bywa stosowana przede wszystkim do redukcji wiązań podwójnych między atomami węgla oraz grup karbonylowych w aldehydach i ketonach. Na wiązania etylenowe izolowane działa ona tylko wtedy, gdy znajdują się one w sąsiedztwie pierścieni aromatycznych lub grup karboksylowych. Natomiast wiązania podwójne sprzężone redukują się ortęcią łatwo, przyłączając wodór na końcach układu sprzężonego. Węglowodory aromatyczne o pierścieniach skondensowanych przyłączają dwa lub cztery atomy wodoru, jednopierścieniowe reagują tylko w obecności kilku grup hydroksylowych lub karboksylowych.

Aldehydy i ketony przechodzą łatwo w alkohole pierwszo- i drugorzędowe, jednocześnie mogą częściowo powstawać dwuwodorotlenowe produkty kondensacji. Redukcja do węglowodorów zachodzi w wyjątkowych przypadkach. Ortęć sodową można stosować również do redukcji enolowych grup hydroksylowych i laktonów kwasów jednohydroksykarboksylowych. Natomiast w laktonach kwasów polihydroksykarboksylowych zachodzi redukcja grupy karboksylowej prowadząca do związków o charakterze cukrów. W tym przypadku pH roztworu ma bardzo duży wpływ na wydajność i czas trwania reakcji.

Optimum, pH = 3 — 3.5 (papierek kongo), utrzymuje się przez dodawanie 25-proc. kwasu siarkowego [Sperber, Zaugg, Sandstrom, J. Am. Chem. Soc. **69**, 915 (1947)]. Zastosowanie ortęci do redukcji innych układów nie ma praktycznego znaczenia.

REDUKCJA SODEM I ALKOHOLEM
(Metoda Bouveault i Blanca)

Redukcja kwasów karboksylowych do alkoholu o tej samej liczbie atomów węgla jest bardzo trudna; zachodzi natomiast łatwo, jeżeli na estry tych kwasów działa się sodem w obecności alkoholu [Bouveault, Blanc, Compt. rend. **136**, 1676 (1903)]. Klasyczny sposób przeprowadzenia tej redukcji jest następujący: do wrzącego roztworu estru w bezw. alko-

[1]) Bliższe dane na ten temat znajdzie czytelnik w pracy B. Modrzejewskiego: Pomiary pH, PWT, Warszawa 1952 (przyp. red.).

holu etylowym, znajdującego się w kolbie zaopatrzonej w sprawnie działającą chłodnicę zwrotną, dodaje się sód (w kawałkach) z nadmiarem ok. 50%. Ogrzewa się do wrzenia przez kilka godzin do całkowitego rozpuszczenia sodu i zadaje wodą w celu rozłożenia powstałych alkoholanów i ewentualnych śladów estru. Alkohol oddestylowuje się, a produkt reakcji ekstrahuje z wody eterem. Bardzo ważne jest całkowite odwodnienie zarówno estru jak i alkoholu używanego w wielokrotnym nadmiarze jako rozpuszczalnika. Ślady wody powodują hydrolizę estru, na skutek czego wydajność zmniejsza się, gdyż wolne kwasy nie ulegają w tych warunkach redukcji. Sód należy dodawać możliwie prędko, gdyż tylko szybki przebieg reakcji zapewnia dobrą wydajność. Reakcja jest silnie egzotermiczna (ok. 125 kcal na 1 mol estru), a więc podczas dodawania sodu mieszanina wrze bardzo gwałtownie. Aby zapobiec ulatnianiu się alkoholu oraz dławieniu chłodnicy przez skroplony alkohol i wynikającemu stąd wyrzucaniu go na zewnątrz (z sodem!), używa się chłodnic zwrotnych bardzo długich (1,5—2 m) o dużym przekroju wewnętrznym, co jednocześnie umożliwia wrzucanie sodu w większych kawałkach. W czasie dodawania sodu zachodzi często konieczność chłodzenia kolby lodem. Opisany sposób postępowania można odwrócić i dodawać roztwór estru do sodu, co nie wpływa na wynik. Zamiast alkoholu etylowego, w którym redukcja ze względu na niską temperaturę wrzenia przebiega niekiedy dość wolno, stosuje się często wyższe alkohole do amylowego włącznie. Butanol syntetyczny daje lepsze wyniki niż otrzymany przez fermentację [Ziegler, Hechelhammer, Ann. **528**, 114 (1937)]. Alkohole drugorzędowe dają również dodatnie wyniki, natomiast trzeciorzędowe reagują zbyt wolno, co prowadzi do kondensacji [Hansley, Ind. Eng. Chem. **39**, 55 (1947)].

Sód można zastąpić wodorkiem sodu, bez zmiany sposobu wykonania i z podobnymi wynikami [Darzens, Compt. rend. **224**, 570 (1947)].

Uzyskiwane wydajności na ogół nie przekraczają 80%.

Alkoholany powodują częściową hydrolizę estrów podczas reakcji. Powstawaniu alkoholanów można zapobiec przez dodanie do mieszaniny chlorku amonowego lub przez przepuszczanie dwutlenku węgla; wydajność wzrasta do 94—98%. Ilość alkoholu można tu znacznie zmniejszyć, sodu należy używać w przybliżeniu z takim samym nadmiarem, jak w metodzie ogólnej [Anglaret, Palfray, Compt. rend. **223**, 205 (1946)]. Lepsze wyniki uzyskuje się również bez chlorku amonowego lub dwutlenku węgla, jeżeli do mieszaniny dodaje się obojętnych rozpuszczalników, jak eterów lub węglowodorów. Najczęściej używany jest ksylen ze względu na jego wysoką temperaturę wrzenia. Sód ogrzewa się w ksylenie do wrzenia i wstrząsa silnie w zamkniętej kolbie w celu uzyskania jak najlepszego rozdrobnienia. Po załączeniu do kolby długiej chłodnicy zwrotnej (jak

wyżej) wlewa się szybko roztwór estru w niewielkiej ilości bezw. alkoholu. Ogrzewa się jeszcze w ciągu 1—2 godz. na łaźni olejowej o temp. 150° w celu związania niezużytego sodu dodaje się 96-proc. alkoholu i po oziębieniu zadaje wodą [Schöpf, Göttmann, Meisel, Neuroth, Ann. **563**, 38 (1949)]. Stosując duże rozcieńczenia można zmniejszyć nadmiar sodu i alkoholu do 5% bez obawy tworzenia się produktów kondensacji. Wydajności 80—95% [Hansley, l. c.].

Metodę Bouveault i Blanca we wszystkich jej modyfikacjach można przystosować do pracy ciągłej [Palfray, Anglaret, Compt, rend. **224**, 404 (1947); Blinoff, pat. am. 2460969 (1949)], co jest bardzo ważne dla przemysłu.

Metoda ta daje dobre wyniki w zastosowaniu do estrów wszelkich kwasów z wyjątkiem mrówkowego i kwasów aromatycznych z grupą karboksylową, związaną bezpośrednio z pierścieniem. Największe znaczenie ma ona dla otrzymywania wyższych alkoholi alifatycznych, których synteza w inny sposób jest utrudniona. W kwasach wielokarboksylowych redukcji ulegają tylko grupy zestryfikowane. W ten sposób otrzymano liczne glikole. Za pomocą sodu i alkoholu można również redukować estry kwasów nienasyconych do odpowiednich nienasyconych akoholi.

Aldehydy i ketony redukują się tą metodą do alkoholi, jednak wyniki nie są dobre, ponieważ otrzymuje się mieszaninę alkoholi jedno- i dwuwodorotlenowych. Oksymy można zredukować do amin używając znacznie większego nadmiaru sodu, przy czym dodaje się zwykle kwasu octowego do uzyskania odczynu kwaśnego. Do redukcji alkoholi metoda ta nie nadaje się, gdyż redukcji ulegają tylko grupy wodorotlenowe w pobliżu pierścieni aromatycznych i to z niezbyt dobrą wydajnością.

Redukcja wiązań nienasyconych za pomocą sodu i alkoholu ma przebieg analogiczny do przebiegu redukcji za pomocą ortęci sodowej. Wiązania potrójne przechodzą przy tym w podwójne, a podwójne reagują tylko wtedy, gdy w ich sąsiedztwie znajdują się grupy mogące ulec sprzężeniu z tym wiązaniem. Aromatyczne węglowodory o pierścieniach skondensowanych, redukowane przechodzą w tetrahydropochodne [Bamberger, Lodter, Ber. **20**, 3075 (1887)]. Podobnie reagują ich pochodne aminowe, przy czym położenie grupy aminowej decyduje, który z pierścieni ulega uwodornieniu: np. α-naftyloamina redukuje się w pierścieniu niepodstawionym, β-naftyloamina w podstawionym [Bamberger, Müller, Ber. **21**, 850 (1888)]. Łatwiej ulegają redukcji układy heterocykliczne, przy czym pierścień z heteroatomem ulega całkowitemu uwodornieniu [Ladenburg, Ann. **247**, 51 (1888)].

Metoda ta nadaje się również dobrze do redukcji nitryli do amin. Lepiej jest używać tu alkoholu amylowego [Wohl, Maag, Ber. **43**, 461 (1910)] zamiast etylowego lub prowadzić reakcję w środowisku ksylenu.

Nadmiar sodu winien być jak najmniejszy, czas reakcji krótki z mocnym zakwaszeniem bezpośrednio po jej zakończeniu [Suida, Drahowzal, Ber. **75**, 995 (1942)].

Specyficzne jest działanie sodu w alkoholu na chlorowcozwiązki nienasycone. Chlorowiec zostaje usunięty bez naruszenia wiązania podwójnego.

Nitrozwiązki i produkty ich częściowego uwodornienia stanowią grupę związków, do której metoda Bouveault i Blanca prawie nie ma zastosowania.

REDUKCJA NITROZWIĄZKÓW I ICH POCHODNYCH

Nitrozwiązki aromatyczne redukuje się za pomocą wodoru in statu nascendi, otrzymywanego przez działanie kwasów lub wodorotlenków na metale takie, jak cyna, żelazo, cynk oraz niektóre ich sole. Zmiana środowiska reakcji pociąga za sobą zmianę nie tylko aktywności metalu, lecz także zmianę przebiegu redukcji. Otrzymywanie amin z nitrozwiązków w środowisku kwaśnym odbywa się poprzez stadia przejściowe nitrozozwiązków i arylohydroksyloamin. W środowisku zasadowym powstają one również, lecz szybciej niż redukcje do amin zachodzą kondensacje nitrozopochodnych z arylohydroksyloaminami z wytworzeniem azoksyzwiązków, które redukują się do związków azowych, a pod wpływem dalszego działania wodoru — do hydrazozwiązków. Podczas redukcji hydrazozwiązków powstają wprawdzie aminy, jednak trudniej niż z arylohydroksyloamin

Aminy otrzymuje się przez redukcję w środowisku kwaśnym. Zatrzymanie redukcji na pośrednim stadium związków nitrozowych jest trudne, łatwiej otrzymać je przez utlenianie arylohydroksyloamin, powstających łatwo i z dobrą wydajnością ze związków nitrowych pod wpływem działania cynku w obecności chlorku amonowego. Również azoksyzwiązki można otrzymać wporst z nitropochodnych za pomocą alkoholanu sodu. Azo- i hydrazozwiązki otrzymuje się przez działanie cynku lub żelaza wobec wodorotlenku sodowego. Przejście od jednych produktów redukcji do drugich jest także możliwe, jak np. przejście od azoksyzwiązków do azowych pod działaniem żelaza oraz redukcja azo- i hydrazozwiązków do amin za pomocą podsiarczynu sodowego lub chlorku cynawego. W razie potrzeby zredukowania niektórych tylko grup nitrowych w związkach

wielonitrowych stosuje się selektywną redukcję za pomocą chlorku cynawego lub siarczków, albo wielosiarczków sodowego i amonowego.

REDUKCJA CYNĄ I CHLORKIEM CYNAWYM

Redukcja cyną i chlorkiem cynawym nie może mieć zastosowania w przemyśle, gdyż jest zbyt kosztowna. Jako metoda laboratoryjna oddaje jednak duże usługi ze względu na silne własności redukujące obu tych odczynników, specyficzne działanie chlorku cynawego oraz prostotę wykonania redukcji.

Cynę, używaną prawie wyłącznie do redukcji grup nitrowych do aminowych, stosuje się w postaci drobnych granulek, które można uzyskać przez powolne wkraplanie stopionego metalu do zimnej wody. Cyna sproszkowana działa zbyt gwałtownie, większe granulki rozpuszczają się zbyt wolno, co przedłuża czas reakcji. Redukcję przeprowadza się w ten sposób, że do mieszaniny substancji redukowanej, cyny i kwasu octowego lub częściej kwasu solnego dodaje się porcjami stęż. kwas solny, tak aby mieszanina cały czas wrzała. W celu zapoczątkowania reakcji roztwór można ogrzać na łaźni wodnej. Jeżeli po dodaniu kwasu wrzenie jest zbyt silne, naczynie chłodzi się wodą. Pod koniec ogrzewa się na łaźni wodnej do uzyskania przezroczystego roztworu, w którym produkt redukcji znajduje się w postaci soli kompleksowych z kwasem chlorocynowym lub chlorocynawym. Dość często sole te są trudno rozpuszczalne w mieszaninie poreakcyjnej i po oziębieniu można je oddzielić w stanie stałym. Sposób wydzielenia wolnej aminy zależy od jej własności. Jeżeli amina jest lotna z parą wodną, oddestylowuje się ją po zalkalizowaniu mieszaniny ługiem lub amoniakiem do całkowitego strącenia cyny. W przypadku amin rozpuszczalnych w roztworze alkalicznym, po dodaniu ługu, związki cyny oddziela się przez sączenie. Niekiedy do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się alkoholu aż do stężenia, w którym wytrącona wraz z cyną amina ulega rozpuszczeniu lub ekstrahuje się eterem. Cynę można również usunąć przez wytrącenie siarkowodorem lub elektrolityczne osadzenie jej na katodzie; są to sposoby dość kłopotliwe, lecz prowadzą do otrzymania bardzo czystych produktów.

Do redukcji związków innych poza nitrowymi cynę stosuje się rzadko. Pochodne antrachinonu redukują się w roztworze lod. kwasu octowego do odpowiednich hydrochinonów; sam antrachinon redukowany cyną daje antron [Meyer, Ann. **379**, 55 (1911)]. W zastosowaniu do redukcji nitryli do amin metoda ta [Mendius, Ann. **121**, 129 (1862)] daje gorsze wyniki niż redukcja katalityczna i metoda Bouveault i Blanca.

Częściej niż cynę stosuje się chlorek cynawy, którego używa się także w środowisku alkoholowym, ponieważ jest w nim rozpuszczalny. Reduk-

cję wykonuje się podobnie stosując dwa zasadnicze warianty. W pierwszym przypadku chlorek i nitrozwiązek rozpuszcza się w wodzie lub alkoholu i dodaje stęż. kwasu solnego; w drugim — chlorek rozpuszcza się w kwasie i dodaje stopniowo do roztworu lub zawiesiny nitrozwiązku. Mieszaninę wstrząsa się stale i, jeżeli reakcja zachodzi powoli, ogrzewa. Dokładne rozdrobnienie nitrozwiązku skraca znacznie czas reakcji. Bardzo silnie redukująco działa chlorek cynawy w lod. kwasie octowym [Thiele, Dimroth, Ann. **305**, 114 (1899)] lub eterze. [Dimroth, Ber. **40**, 2377 (1907)] po wysyceniu ich gazowym chlorowodorem. Mały dodatek jodku sodowego wpływa również na wzrost aktywności chlorku cynawego [Wandscheidt, Moldawski, Ber. **64**, 917 (1931)]. Produkt wyodrębnia się analogicznie jak w przypadku redukcji cyną. Nitrozwiązki łatwo redukują się do amin, przy czym w związkach o większej liczbie grup nitrowych redukcja zachodzi stopniowo i przez użycie stechiometrycznej ilości chlorku cynawego można zatrzymać ją po zredukowaniu jednej grupy. Równie łatwo redukują się grupy azowe podczas kilkugodzinnego gotowania z nadmiarem chlorku cynawego i kwasu solnego; koniec reakcji wskazuje odbarwienie roztworu. Chlorek cynawy nie redukuje grup karbonylowych ani hydroksylowych (z wyjątkiem trójarylokarbinoli), dzięki czemu może służyć do otrzymywania aminoaldehydów itp. Z nitryli przez działanie bezw. chlorku cynawego w eterze nasyconym chlorowodorem otrzymuje się aldehydy [Stephen, J. Chem. Soc. **127**, 1874 (1925); **1930**, 2786].

REDUKCJA ŻELAZEM I SIARCZANEM ŻELAZAWYM

W przemyśle otrzymuje się aminy przez redukcję nitrozwiązków żelazem w obecności kwasu solnego lub octowego. Według klasycznej metody Béchampa i Brinmeyra redukcję prowadzi się w naczyniach metalowych używając zmielonych i odtłuszczonych opiłków żelaza lanego. Przed redukcją żelazo poddaje się trawieniu rozcieńczonym kwasem, dzięki czemu wzrasta jego aktywność. Bardzo dobre wyniki daje żelazo redukowane wodorem. Charakterystyczną cechą metody jest zużycie znacznie mniejszej ilości kwasu niż to wynika z obliczeń stechiometrycznych, gdyż redukcja zachodzi kosztem wodoru z wody w obecności $FeCl_2$. W ostatecznym stadium reakcji wytwarza się mieszanina tlenków, w których przeważa Fe_2O_3 [Łukaszewicz, Usp. chim. **17**, 692 (1948)]. W przemyśle ilość kwasu można ograniczyć do 1/40 ilości teoretycznej, na małą skalę używa się go cokolwiek więcej, w ilości nie przekraczającej jednak 0,5 gramorównoważnika kwasu na mol nitrozwiązku, gdyż w przeciwnym razie zbyt wiele żelaza przechodzi do roztworu i przy wytrącaniu tworzy trudny do sączenia wodorotlenek żelazowy.

Redukcję żelazem prowadzi się w temperaturze wrzenia dodając bardzo powoli nitrozwiązek do zawiesiny żelaza w zakwaszonej wodzie, często z dodatkiem alkoholu. Konieczne jest tak silne mieszanie, aby żelazo nie osiadało na dnie. Stężenie alkoholu w pewnych przypadkach odgrywa dużą rolę. Kolejność dodawania składników bywa bardzo różna: do mieszaniny pozostałych składników dodaje się bądź nitrozwiązek, bądź też kwas lub na przemian żelazo i kwas. Dodatek małej ilości chlorku niklawego ułatwia zapoczątkowanie reakcji, jak również znacznie ją przyśpiesza [Ruhoff, Reid, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3827 (1933)]. Po zakończeniu redukcji mieszaninę alkalizuje się ostrożnie obojętnym lub kwaśnym węglanem sodowym i odsącza związki żelaza. Aminy rozpuszczalne w tych warunkach pozostają w roztworze, jeżeli amina jest nierozpuszczalna, to znajduje się w osadzie razem z żelazem i trzeba ją ekstrahować odpowiednim rozpuszczalnikiem organicznym. Aminy lotne z parą wodną oddestylowuje się bez sączenia. Jeżeli łatwiejsze jest wydzielanie aminy z roztworu kwaśnego, korzystniej jest używać wówczas kwasu w takiej ilości, ażeby całe żelazo przeszło do roztworu. Wtedy, w przeciwieństwie do metody Béchampa, lepsze wyniki daje żelazo kowalne. W analogiczny sposób za pomocą żelaza można otrzymywać aminy z azozwiązków.

Żelazo, podobnie jak cynk, działa redukująco także w środowisku alkalicznym.

Żelazo stosowane jest nie tylko do redukcji nitro- i azozwiązków, ale również do redukcji aldehydów. Reakcję prowadzi się w lod. kwasie octowym, który powoduje niekiedy estryfikację powstającego alkoholu.

Spośród soli żelaza dwuwartościowego do redukcji stosowany jest siarczan żelazawy, zwykle w obecności amoniaku. Nitrozwiązek rozpuszcza się lub zawiesza w małej ilości ciepłego, rozc. roztworu amoniaku i wlewa cienkim strumieniem do wrzącego roztworu 7 moli (zamiast teoretycznie 6 moli) siarczanu żelazawego w 2—2,5 cz. wody energicznie wstrząsając. Następnie dodaje się porcjami stęż. roztwór amoniaku do uzyskania wyraźnie zasadowego odczynu wobec lakmusu, ogrzewa do wrzenia w ciągu 5 min. i odsącza na gorąco wodorotlenek żelazowy. Amina wypada po oziębieniu, czasem dopiero po zatężeniu roztworu. Związki rozpuszczalne w roztworach zasadowych wytrąca się kwasem octowym [Jacobs, Heidelberger, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1435 (1917)]. Ilość wody użytej do rozpuszczenia siarczanu żelazawego można zmniejszyć, gdyż redukcja przebiega lepiej w roztworach stężonych. Metoda powyższa nadaje się szczególnie do redukcji związków, które obok grupy nitrowej zawierają inne grupy wrażliwe na działanie środków redukujących. W przypadku aldehydu o-nitrobenzoesowego jest to jedyna metoda dająca wynik dodatni

[Bamberger, Demuth, Ber. **34**, 1330 (1901)]. W zastosowaniu do aromatycznych kwasów nitrokarboksylowych zapewnia ona również lepszą wydajność niż inne metody.

REDUKCJA CYNKIEM

Cynk może redukować zarówno w środowisku kwaśnym, jak i w alkalicznym. Redukcja nitrozwiązków w kwasie solnym nie zawsze jest celowa, ponieważ może nastąpić jednocześnie podstawienie chloru. W lod. kwasie octowym cynk redukuje łatwo trójarylokarbinole i aldehydy, przy czym aldehydy ulegają częściowo kondensacji.

Wymiana chlorowca na wodór za pomocą cynku miedziowanego i redukcja ortęcią cynkową będą omówione dalej.

W zastosowaniu do nitrozwiązków większe znaczenie ma redukcja w roztworze alkalicznym, umożliwiająca otrzymanie wszystkich wtórnych produktów redukcji. W praktyce stosuje się ją przede wszystkim do otrzymywania hydrazozwiązków. Z hydrazozwiązków przez utlenienie łatwiej otrzymać związki azowe niż przez bezpośrednią redukcję nitropochodnych. Redukcję prowadzi się w temperaturze wrzenia. Nitrozwiązek rozpuszcza się w roztworze wodorotlenków alkalicznych, ewentualnie z dodatkiem odpowiedniej ilości alkoholu. Do roztworu, energicznie wstrząsając, dodaje się małymi porcjami pył cynkowy z taką szybkością, żeby wrzenie nie było zbyt gwałtowne. Ilość użytego cynku zależy od pożądanego produktu. Przeciętnie stosuje się nadmiar 30% cynku w stosunku do ilości teoretycznej. Wydajność i czas trwania reakcji zależą w dużej mierze od czystości pyłu cynkowego. Przed redukcją powinien on być zanalizowany w następujący sposób: 0,2 g pyłu cynkowego zadaje się 125 ml 0,1 n-roztworu dwuchromianu potasowego i 5 ml 20-proc. kwasu siarkowego. Mieszaninę wstrząsa się do całkowitego rozpuszczenia cynku i dopełnia wodą do 500 ml. Próbkę 100 ml tego roztworu zadaje się 2 g jodku potasowego i 20 ml 20-proc. kwasu siarkowego, pozostawia na 0,5 godz., a następnie miareczkuje 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego. Pyłu cynkowego o zawartości mniejszej niż 75% nie powinno się używać do redukcji; w wielu przypadkach wymagania są wyższe.

Przebieg redukcji jest łatwy do kontrolowania ze względu na zabarwienie przejściowo powstających azozwiązków. Natychmiast po odbarwieniu roztworu reakcję należy przerwać, aby zapobiec dalszej redukcji do aminy. Mieszaninę zadaje się alkoholem w celu rozpuszczenia wytrąconego częściowo hydrazozwiązku i odsącza na gorąco nadmiar pyłu cynkowego dodając do przesączu kwaśnego siarczynu sodowego, który zapobiega utlenianiu się hydrazozwiązku. Roztworów takich można używać

bezpośrednio do otrzymywania pochodnych benzydyny, co stanowi główne zastosowanie hydrazozwiązków.

Do rozpuszczenia nitrozwiązku zamiast alkoholu można użyć innych rozpuszczalników, zwłaszcza gdy zależy na podwyższeniu temperatury reakcji. Stosowanie rozpuszczalników nie mieszających się z wodą wymaga jednak bardzo energicznego mieszania. Obojętne lub zasadowe hydrazozwiązki przechodzą wtedy od razu do warstwy rozpuszczalnika. W podobny sposób można zredukować związki azowe do hydrazozwiązków lub, stosując nadmiar cynku, do amin.

Otrzymywanie arylohydroksyloamin za pomocą cynku w środowisku obojętnym (woda + chlorek amonowy) wykonuje się w niskich temperaturach. Cynk należy odsączyć natychmiast po zniknięciu nitrozwiązku.

REDUKCJA SIARCZKAMI SODOWYMI I AMONOWYMI

Siarczki należą do najbardziej łagodnych środków redukujących. Stosuje się je wtedy, gdy obecność innych redukujących się grup wymaga ostrożności. Za pomocą siarczków można zredukować jedną tylko z kilku obecnych grup nitrowych i to w ściśle określonym położeniu. Na przykład w trójpodstawionych pochodnych benzenu z dwiema grupami nitrowymi w położeniach 2 i 4 w stosunku do trzeciego podstawnika, siarczki redukują wyłącznie grupę nitrową w położeniu 4, w przeciwieństwie do chlorku cynawego, który prowadzi do otrzymania 2-aminopochodnej [Anschütz, Heusler, Ber. **19**, 2161 (1886)].

Redukcja obojętnym lub kwaśnym siarczkiem sodowym polega na stopniowym dodawaniu jego roztworu do ogrzanej zawiesiny nitrozwiązku w wodzie. Temperatura reakcji zależy od łatwości redukowania się danego nitrozwiązku; w celu skrócenia czasu reakcji najczęściej prowadzi się ją w temperaturze wrzenia mieszaniny. W miarę postępu redukcji wzrasta pH roztworu, co może skomplikować przebieg redukcji. W pewnych przypadkach roztwór zobojętnia się stopniowo w czasie reakcji. Można tego uniknąć przez używanie kwaśnego siarczku otrzymanego z obojętnego przez przepuszczanie siarkowodoru przez jego wodny roztwór.

Podobnie działa dwusiarczek sodowy, Na_2S_2, powstający podczas gotowania w wodzie równomolowych ilości obojętnego siarczku sodowego i siarki (Kunz, pat. niem. 144809). Polisiarczki sodu, najlepiej czterosiarczek, powodują jednoczesną redukcję i utlenienie p-nitrotoluenu, prowadzące do powstania aldehydu p-aminobenzoesowego [Beard, Hodgson, J. Chem. Soc. **1944**, 4].

Siarczek amonowy otrzymuje się w mieszaninie reakcyjnej wprowadzając siarkowodór gazowy do amoniakalnego roztworu nitrozwiązku,

co wymaga długiego czasu. Siarkowodoru nie należy używać w zbyt dużym nadmiarze i dlatego reakcję kontroluje się przez ważenie i przerywa ją po uzyskaniu obliczonego przyrostu ciężaru mieszaniny reakcyjnej. W przypadku nitrozwiązków nierozpuszczalnych w wodnym roztworze amoniaku dodaje się alkoholu. Aminę wydziela się wtedy po odparowaniu alkoholu i po usunięciu siarki przez zakwaszenie.

REDUKCJA PODSIARCZYNEM SODOWYM

Podsiarczyn sodowy $Na_2S_2O_4$ (zwany popularnie hydrosulfitem lub hydrosiarczynem sodowym) przewyższa wymienione poprzednio środki łatwością redukowania grup azowych.

Roztwór lub zawiesinę azozwiązku w roztworze wodorotlenku sodowego zadaje się małymi porcjami podsiarczynu sodowego. Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze, cokolwiek niższej od temperatury wrzenia roztworu. Redukcja zachodzi szybko i po dodaniu ok. 2,2 mola podsiarczynu na mol azozwiązku następuje całkowite odbarwienie. Niecałkowite odbarwienie dowodzi złej jakości podsiarczynu, który powinien być suchy i bezwonny, wilgotny rozkłada się bowiem z wydzieleniem dwutlenku siarki. Należy wówczas dodać go w większej ilości aż do odbarwienia. Aminy, jeżeli nie zawierają grup kwasowych, wypadają podczas oziębiania roztworu.

Podsiarczyn sodowy stosuje się również do otrzymywania leukozwiązków barwników kadziowych. Do tego celu bywa on używany także w środowisku obojętnym, co ma tę zaletę, że w tych warunkach przechodzi on w kwaśny siarczyn sodowy, który hamuje powrotne utlenianie leukozwiązków do barwników.

REDUKCJA JODOWODOREM

Najlepszym sposobem wymiany chlorowców lub grup hydroksylowych na wodór jest redukcja kwasem jodowodorowym. Redukcja zachodzi podczas wielogodzinnego ogrzewania do wrzenia pod chłodnicą zwrotną związku redukowanego ze stęż. jodowodorem (57-proc., $d = 1{,}7$, *tw.* 127°). W przypadku związków trudno redukujących się reakcję prowadzi się w zatopionych rurach. Jako rozpuszczalniki stosowane są lod. kwas octowy i bezwodnik octowy.

W tym najprostszym wykonaniu reakcja jest bardzo kosztowna ze względu na wysoką cenę jodowodoru. Zmniejszenie jego ilości niezbędnej do redukcji uzyskuje się przez dodanie do mieszaniny czerwonego fosforu, który odtwarza jodowodór z jodu powstającego podczas redukcji. W obecności fosforu można użyć tylko kilka procent teoretycznej ilości

jodowodoru. Modyfikacja tego sposobu polega na użyciu czerwonego fosforu i jodu z dodatkiem wody w lod. kwasie octowym. Stosunek molowy fosforu i substancji redukowanej jest niewiele większy od jedności (przeciętnie ok. 10-proc. nadmiar fosforu); w syntezach na skalę laboratoryjną wystarcza ilość 5—10 g jodu. Po redukcji fosfór odsącza się a ciecz wlewa do roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, który można zastąpić tiosiarczanem sodowym. Następuje odbarwienie roztworu i wydzielenie węglowodoru.

Jak podano, jodowodór redukuje przede wszystkim chlorowcopochodne i alkohole. Z chlorowcozwiązków najłatwiej reagują jodki, trochę trudniej bromki, natomiast niektóre chlorozwiązki w ogóle nie ulegają redukcji. Spośród alkoholi najłatwiej, bo już na zimno, zachodzi redukcja alkoholi trzeciorzędowych. Alkohole wielowodorotlenowe w łagodnych warunkach dają jodki drugorzędowe [Markownikow, Ann. **138**, 364 (1866)].

REDUKCJA ORTĘCIĄ CYNKOWĄ (metoda Clemmensena)

Dobrą metodą otrzymywania węglowodorów z aldehydów lub ketonów jest metoda Clemmensena [Ber. **46**, 1837 (1913)]. Cynk w zwykłej postaci w obecności kwasu solnego redukuje grupę karbonylową wyłącznie do grupy hydroksylowej, zaktywowany rtęcią redukuje ją dalej. Ortęć cynkową otrzymuje się w następujący sposób: cynk granulowany wstrząsa się w ciągu 5 min. w zwykłej temperaturze z mniej więcej dwukrotną ilością ok. 7-proc. roztworu chlorku rtęciowego w wodzie zakwaszonej małą ilością kwasu solnego [Martin, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1438 (1936)]. Roztwór dekantuje się znad cynku, który bez przemywania i suszenia nadaje się do redukcji.

Do amalgamowanego cynku dodaje się ketonu lub aldehydu oraz kwasu solnego (rozcieńczonego w stosunku 1 : 1) i gotuje kilkanaście do kildziesięciu godzin pod chłodnicą zwrotnę. Jeśli związek karbonylowy jest nierozpuszczalny w wodzie, dodaje się do mieszaniny małą ilość lod. kwasu octowego lub alkoholu. Czas trwania reakcji ma znaczny wpływ na wydajność, która zwiększa się w miarę przedłużania działania cynku. W czasie ogrzewania wydziela się silnie wodór powodując gwałtowne mieszanie cieczy. Co pewien czas dodaje się dalsze porcje stęż. kwasu solnego. Ze względu na znaczne straty wodoru używa się ponad 50-proc. nadmiaru cynku, którego czystość odgrywa tu niewielką rolę. Przy użyciu cynku czystego i technicznego uzyskano identyczne wyniki.

Po zakończeniu redukcji węglowodór wydzielony na powierzchni cieczy wyodrębnia się przez destylację z parą wodną lub rozdzielenie w roz-

dzielaczu, a jeżeli jest stały — przez odsączenie. Redukcję powyższą wykonuje się również z dodatkiem toluenu jako rozpuszczalnika, przy czym sposób wykonania nie ulega zmianie.

Metoda Clemmensena daje bardzo dobre wyniki (wydajność 80—92%), przede wszystkim w zastosowaniu do redukcji ketonów alifatyczno-aromatycznych. Wydajność n-alkilobenzenu zwiększa się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego [Fahim, Mustafa, J. Chem. Soc. **1949**, 519]. Dobre rezultaty uzyskuje się również w przypadku aldehydów i ketonów alifatycznych. Redukcja czysto aromatycznych aldehydów i ketonów daje gorsze wydajności na skutek powstawania produktów polimeryzacji [Auwers, Saurwein, Ber. **55**, 2372 (1922); Bradlow, Van der Werf, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1254 (1947)].

Do redukcji związków wrażliwych na działanie kwasów (np. pochodnych pirolu i furanu) oraz związków wielkocząsteczkowych i sterydów zamiast metody Clemmensena stosuje się z dobrymi wynikami metody Kischnera i Wolffa, w których redukuje się nie związki karbonylowe, lecz ich hydrazony lub semikarbazony. Pierwsza z nich polega na powolnym wkraplaniu hydrazonu do gorącego wodorotlenku potasowego lub sodowego [Kiżner, Ż. russ. fiz. chim. obszcz. **43**, 582 (1911)]. Obecność platyny zwiększa katalityczną aktywność wodorotlenków [Kiżner, Ż. russ. fiz. chim. obszcz. **44**, 1754 (1912)]. Według sposobu Wolffa [Ann. **394**, 86 (1912)] semikarbazon lub hydrazon ogrzewa się w zatopionej rurze do temp. 180° w ciągu 6—8 godz. w obecności alkoholanu sodowego. Reakcję można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym dodając wysokowrzących rozpuszczalników [Ruzicka, Goldberg, Helv. Chim. Acta **18**, 668 (1935)]. W celu uniknięcia reakcji ubocznych w obu sposobach należy wyeliminować całkowicie wodę lub dodać w nadmiarze hydrazyny [Eisenlohr, Polenske, Ber. **57**, 1639 (1924)]. Redukcję można wykonać bez katalizatora zasadowego, ogrzewając wprost związki karbonylowe z nadmiarem hydrazyny [Staudinger, Kupfer, Ber. **44**, 2204, 2212 (1911)]. Metody te, zwłaszcza Kiżnera, nadają się do zastosowania na skalę przemysłową.

Podobnie jak ortęć cynkowa działa cynk miedziowany, który stosuje się do redukcji chlorowcozwiązków. Otrzymuje się go przez zadanie pyłu cynkowego około 3-proc. roztworem siarczanu miedziowego, przy czym cynk rozpuszcza się częściowo z jednoczesnym osadzeniem się równoważnej ilości miedzi na jego powierzchni [Straus, Ann. **342**, 238 (1905)]. Działa on już w obecności alkoholu lub wody w temp. 80°, znacznie silniej w obecności kwasu solnego i w temperaturze wrzenia [Clarke, J. Am. Chem. Soc. **31**, 107 (1909)]. Jego wadą jest konieczność bardzo długotrwałego prowadzenia reakcji.

181. KWAS 2,3,4,5-TETRAHYDROTEREFTALOWY I JEGO ESTER METYLOWY

Opracowała J. Wąsowska

$$p\text{-}HOOC \cdot C_6H_4 \cdot COOH + 4\,H \longrightarrow p\text{-}HOOC \cdot C_6H_8 \cdot COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Ortęć sodu 4-proc.	600 g	Kolba stożkowa z szeroką szyją	200 ml
Ksylen techn.	70 ml	Kubek emaliowany lub zlewka porcelanowa	300 ml
Tereftalan metylowy	25 g	Pręt żelazny z przymocowanym krążkiem żelaznym	
lub kwas tereftalowy	21,4 g	Taca żelazna	
Pięciochlorek fosforu	56 g	Kolby kuliste	1 1 1 250 ml
Alkohol metylowy bezw.	80 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny	ok. 130 ml	Chłodnica Liebiga	
Wodorotlenek sodowy	13 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolby stożkowe różnej wielkości	
		Wkraplacz	

A. Ortęć sodowa

W kolbie stożkowej z szeroką szyją, poj. 200 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną dług. ok. 30 cm stapia się 30 g sodu (w kilku kawałkach) w 70 ml przedestylowanego nad sodem ksylenu, ogrzewając kolbę na płytce elektrycznej do łagodnego wrzenia ksylenu.

Po stopieniu sodu przerywa się ogrzewanie, a zanieczyszczenia sodu częściowo oddzielające się i częściowo zbierające się na powierzchni metalu usuwa się starannie łopatką rozdrabniając jednocześnie sód na małe grudki. Po ostygnięciu sód wyjmuje się z ksylenu, osusza bibułą, kraje na kawałki (2—3 g) i przechowuje przed użyciem w bezw. eterze.

Ortęć sodową otrzymuje się w zlewce porcelanowej lub w kubku emaliowanym poj. 300 ml. 600 g rtęci ogrzewa się do temp. 60°, a następnie przerywając ogrzewanie, za pomocą żelaznego pręta (w odległości 1 cm od końca pręta przymocowany jest blaszany krążek o średnicy 0,5 cm mniejszej od średnicy dna naczynia) wprowadza się kawałki sodu. Sód należy wkładać do rtęci tak, aby krążek znajdował się pod powierzchnią rtęci. Każdorazowemu wprowadzeniu sodu towarzyszy lekki wybuch i pryskanie rtęci. Krążek zapobiega temu pryskaniu, lecz mimo to często niewielkie ilości rtęci wypryskują poza brzeg zlewki. Dlatego jest dobrze zlewkę umieścić w drugim, glinianym garnku pod wyciągiem (założyć okulary ochronne i rękawice).

Podczas dodawania sodu rtęć silnie się ogrzewa.

Po dodaniu 25 g sodu gorącą ciekłą ortęć wylewa się na blaszaną tacę i szybko miesza szklaną łopatką, w celu rozdrobnienia jej na grudki wiel-

kości grochu, zanim zupełnie zastygnie i stwardnieje. W przeciwnym razie należy ją rozdrobnić w moździerzu.

Ortęć (o zawartości poniżej 1,25% sodu jest ciekła) przechowuje się w słoiku z doszlifowanym korkiem, nie dłużej jednak niż 2—3 tygodnie.

B. Kwas 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowy

W kulistej kolbie z dobrego szkła poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się roztwór 13 g (0,32 mola) wodorotlenku sodowego w 240 ml wody i 25 g (0,125 mola) tereftalanu metylowego (*1*) i ogrzewa na siatce do wrzenia. Ester stopniowo hydrolizuje się. Po zniknięciu warstwy estru, co trwa ok. 15 min., ogrzewa się jeszcze w ciągu 15 min., następnie zmienia chłodnicę zwrotną na zgiętą rurkę połączoną z chłodnicą Liebiga, i oddestylowuje alkohol metylowy. Wystarczy zebrać ok. 25 ml destylatu.

Następnie nakłada się na kolbę dwudrożną nasadkę, której jeden otwór zamknięty jest korkiem, w drugim zaś tkwi chłodnica zwrotna. Do wrzącego roztworu wprowadza się porcjami około 30 g 4-proc. ortęci sodu. Nową porcję dodaje się wtedy, gdy poprzednia jest prawie zużyta, co poznaje się po tym, że wydzielanie wodoru znacznie się zmniejsza. Na początku redukcji ortęć zużywa się o wiele szybciej niż pod koniec. Przebieg redukcji kontroluje się w ten sposób, że z roztworu pobiera się 4—5 kropli, zakwasza w probówce stęż. kwasem solnym, rozcieńcza 4—5 ml wody i ogrzewa do wrzenia. Biały osad nierozpuszczalny we wrzącym kwasie solnym świadczy o obecności kwasu tereftalowego.

Pierwszą próbę należy wykonać po zużyciu ok. 500 g ortęci. Gdy osad rozpuszcza się całkowicie w ogrzanym do wrzenia kwasie solnym, redukcja jest ukończona. Do zredukowania 25 g tereftalanu metylowego zużywa się 550—600 g 4-proc. ortęci sodowej (0,96—1,04 gramoatomu sodu); redukcja trwa 5,5—6 godz.

Po oziębieniu roztwór oddziela się w rozdzielaczu od rtęci, przenosi do kolby stożkowej i dokładnie zobojętnia w obecności fenoloftaleiny stęż. kwasem solnym (ok. 90 ml) do lekkoróżowego zabarwienia (*2*). Wytrąca się galaretowaty osad krzemionki (*3*). Roztwór z osadem ogrzewa się i gorący przesącza (sączy się lepiej niż zimny), krzemionkę przemywa się trzy razy gorącą wodą, a przesącz ogrzewa prawie do wrzenia i zakwasza ostrożnie gorącym rozc. (1 : 1) kwasem solnym. Wytrąca się biały drobny osad, który po oziębieniu odsącza się na lejku sitowym, przemywa trzykrotnie wodą (po 50 ml) i suszy na talerzu, a następnie w suszarce w temp. 105°.

Wydajność: 19,5—20,5 g kwasu 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowego. (89—93% wyd. teor.).

Kwas ten topi się w temp. ponad 300°, *tt.* w bloku Thielego wynosi 315—317°. Tak otrzymany kwas tetrahydrotereftalowy zanieczyszczony jest kwasem p-toluilowym p-$CH_3C_6H_4COOH$, powstałym wskutek redukcji jednej grupy kwasowej kwasu tereftalowego na grupę CH_3. W celu uwolnienia produktu reakcji od tej domieszki surowy kwas tetrahydrotereftalowy należy przeprowadzić w ester metylowy.

C. Ester metylowy kwasu 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowego

W kolbie kulistej poj. 250 ml umieszcza się 56 g (0,27 mola) pięciochlorku fosforu i dodaje małymi porcjami 20 g (0,12 mola) surowego kwasu tetrahydrotereftalowego, lekko wstrząsając kolbą. Chlorowodór wydziela się obficie i mieszanina stopniowo staje się ciekła. Po dodaniu całego kwasu nakłada się na kolbę chłodnicę zwrotną i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 20 min. Następnie kolbę chłodzi się wodą i lodem tak długo, aż ciecz częściowo zastygnie i potem już bez chłodzenia wkrapla się przez chłodnicę 80 g (2,5 mola) alkoholu metylowego (drugą połowę alkoholu można dodać w kilku porcjach). Po dodaniu alkoholu kolbę ogrzewa się przez 0,5 godz. na łaźni wodnej i następnie oddestylowuje nadmiar alkoholu.

Pozostałość, czerwony olej, wlewa się powoli do 200 ml wody i 50 g lodu; wytrąca się osad, który odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i odciska na talerzu. Surowy ester (krystaliczne, czerwonawobiałe, tłustawe grudki o zapachu koperku, właściwym dla estru p-toluilowego) przenosi się do kolby poj. 500 ml, dodaje 50 ml wody i destyluje z parą wodną (*4*). Destyluje się tak długo, aż w chłodnicy zaczną się zbierać krystaliczne igiełki. Pozostały w kolbie ester chłodzi się w wodzie z lodem, sączy, przemywa wodą i suszy na talerzu.

Wydajność: ok. 15 g (64% wyd. teor.) estru kwasu 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowego w postaci białych kryształków o *tt.* 34—35°.

Przy przerabianiu większych ilości kwasu tetrahydrotereftalowego ester można oczyścić przez destylację z deflegmatorem Widmera. *Tw.* 136—137°$_{18}$; *tt.* 39°.

W celu otrzymania kwasu 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowego po ukończeniu destylacji z parą wodną dodaje się do kolby z pozostałym estrem i wodą 18 g (0,31 mola) wodorotlenku potasowego lub 12 g wodorotlenku sodowego i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 45 min. aż do zaniku warstwy oleistej. Gorący roztwór zakwasza się ostrożnie rozc. (1 : 1) kwasem solnym wobec papierka kongo; po oziębieniu osad sączy się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy.

Wydajność: ok. 12 g kwasu (60% wyd. teor. w stosunku do surowego

kwasu). Oczyszczony kwas tetrahydrotereftalowy topi się podobnie jak i surowy i dlatego temperatura topnienia nie może być sprawdzianem jego czystości. Wskaźnikiem czystości jest oznaczenie równoważnika kwasowego.

Uwagi

1. Stosowanie od razu większych porcji estru do redukcji nie jest korzystne, gdyż wtedy czas trwania redukcji znacznie się przedłuża. Zamiast estru można brać do redukcji równoważną ilość kwasu tereftalowego (21,4 g). W tym przypadku ortęć dodaje się od razu po rozpuszczeniu kwasu w wodorotlenku sodowym.

2. Fenoloftaleinę lepiej jest dodać dopiero po zużyciu połowy obliczonej ilości kwasu; na początku roztwór wodorotlenku jest tak stężony, że zabarwienie nie występuje. Pod koniec należy zobojętniać 10-proc. kwasem solnym.

3. Krzemionka pochodzi ze szkła atakowanego podczas redukcji przez gorący, stęż. roztwór wodorotlenku sodowego.

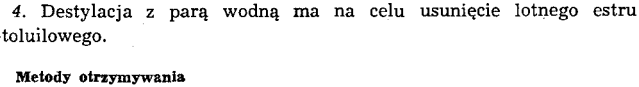
4. Destylacja z parą wodną ma na celu usunięcie lotnego estru p-toluilowego.

Metody otrzymywania

Powyższy przepis opracowano na podstawie prac. A. Baeyera [Ber. **19,** 1805 (1886); Ann. **245,** 159 (1888)].

182. HYDRAT PINAKONU

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki

Magnez (wiórki)	8 g
Benzen	(200 ml) 180 g
Aceton	(76 ml) 60 g
Chlorek rtęciowy	9 g

Aparatura

Kolba kulista	500 ml
Kolba kulista	200 ml
Wkraplacz	100 ml
Chłodnica zwrotna o ϕ rurki wewnętrznej ok. 12 mm	
Chłodnica Liebiga	
Rurka z $CaCl_2$	
Łaźnia wodna	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

Do kolby kulistej (*1*), poj. 500 ml, zaopatrzonej we wkraplacz oraz dobrą chłodnicę zwrotną (średnica rurki wewnętrznej ok. 12 mm), zamkniętą rurką z chlorkiem wapniowym (*2*), wprowadza się 8 g (0,33 g atomu) wiórków magnezowych i 80 ml suchego benzenu (*3*). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej z bieżącą wodą i następnie dodaje z wkraplacza początkowo ostrożnie, a następnie, gdy już reakcja się rozpocznie, szybciej roztwór 9 g chlorku rtęciowego w 40 g (50,5 ml, 0,7 mola) acetonu (*4*), na co potrzeba kilka minut (*5*). Niekiedy reakcja rozpoczyna się dopiero po dodaniu większej części acetonowego roztworu chlorku rtęciowego i przebiega wtedy bardzo gwałtownie, co wymaga studzenia kolby wodą. Po przejściu pierwszej, burzliwej fazy reakcji dodaje się mieszaninę 20 g (26 ml, 0,34 mola) acetonu i 20 ml benzenu (*6*). Gdy reakcja zaczyna ustawać, ogrzewa się kolbę na łaźni wodnej aż do zupełnego jej zaniku, co trwa ok. 1 godz. W tym czasie wytworzony pinakonian magnezu pęcznieje i objętość jego wzrasta do ok. 3/4 objętości kolby. Wtedy usuwa się chłodnicę zwrotną i dobrze wstrząsa kolbę w celu rozdrobnienia jej zawartości. Następnie znów zakłada się chłodnicę i ogrzewa kolbę jeszcze przez 1 godz. Po upływie tego czasu wkrapla się do kolby 20 ml wody i znów ogrzewa ją przez 1 godz. co pewien czas wstrząsając. Po oziębieniu mieszaniny do temp. ok. 50° sączy się przez lejek sitowy; stałą pozostałość przenosi się z powrotem do kolby, ogrzewa przez 10 min. z 50 ml świeżego benzenu (w celu rozpuszczenia reszty pinakonu) i znowu sączy. Przesącze, pierwotny i benzenowy, odsącza się od wydzielonego wodorotlenku magnezowego, łączy i w celu usunięcia acetonu zagęszcza do połowy objętości przez oddestylowanie z kolby kulistej, a następnie sączy. Pozostały roztwór benzenowy zadaje się 30 ml wody i oziębia do temp. 10—15°. Wyziela się hydrat pinakonu, który po upływie 0,5 godz. odsącza się i przemywa benzenem. (Najlepiej odwirować go w wirówce koszykowej). Produkt suszy się na powietrzu w temperaturze pokojowej (*7*).

Wydajność: ok. 30—35 g (ok. 40—50% wyd. teor.).

Hydrat pinakonu tworzy bezbarwne igiełki o zapachu kamfory, o *tt.* 45—46°; jest on dobrze rozpuszczalny w gorącej wodzie, alkoholu i eterze.

Jeżeli do hydratu pinakonu dodać benzenu i poddać mieszaninę destylacji, oddestylowuje benzen wraz z wodą i pozostaje czysty pinakon. Jest to substancja higroskopijna o *tt.* 43° i *tw.* 172,8°.

Pod wpływem ogrzewania z kwasem siarkowym ulega przegrupowaniu pinakolinowemu.

Uwagi

1. Przez redukcję acetonu amalgamowanym magnezem powstaje pinakon $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ oraz niewielka ilość alkoholu izopro-

pylowego $(CH_3)_2CHOH$. Pinakon wydziela się w postaci sześciohydratu $C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$. Magnez amalgamowany tworzy się w wyniku reakcji z chlorkiem rtęciowym.

2. Mieszaninę reakcyjną należy przez cały czas chronić od wilgoci. W przeciwnym razie magnez pokrywa się warstwą tlenku lub wodorotlenku, co utrudnia reakcję.

3. Można używać benzenu technicznego, przedestylowanego, po odrzuceniu przedgonu zawierającego wodę.

4. Aceton powinien być zupełnie suchy. Należy go suszyć przez 3 dni chlorkiem wapniowym, co pewien czas wstrząsając. Jeśli aceton jest zupełnie suchy reakcja rozpoczyna się natychmiast.

5. Reakcja musi przebiec jak najszybciej, w przeciwnym razie zmniejsza się wydajność produktu. Należy jednak uważać, aby pary acetonu nie uchodziły z chłodnicy.

6. Drugą porcję acetonu i benzenu należy dodać, zanim mieszanina przestanie wrzeć. W przeciwnym razie dla zapoczątkowania reakcji należy ogrzać kolbę na nowo.

7. Pinakon należy suszyć w temperaturze pokojowej. W wyższej temperaturze może się on topić i ulatniać.

Hydrat pinakonu otrzymany w powyższy sposób zanieczyszczony jest niewielką ilością lotnych związków organicznych rtęci, których para jest szkodliwa. Związki te można usunąć przez stopienie produktu pod benzenem, oziębienie przy dobrym mieszaniu i odsączenie czystego hydratu pinakonu.

Produkt ma niekiedy zabarwienie lekko żółte. Można go oczyścić przez rozpuszczenie w takiej samej ilości wrzącej wody, zadanie węglem aktywnym, przesączenie i oziębienie przesączu lodem.

Strata wynosi ok. 5% produktu.

Metody otrzymywania

Hydrat pinakonu otrzymuje się przez redukcję acetonu amalgamowanym magnezem [Richard, Langlais, Bull. soc. chim. [4] 7, 454 (1910); Holleman, Rec. trav. chim. 25, 206 (1906), King, Stewart, Chem. Zentr. **1931**, I, 1897]. Opisana metoda jest najczęściej stosowana.

183. ALKOHOL β-FENYLOETYLOWY

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \xrightarrow[Na,\ C_2H_5OH]{H} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + C_2H_5OH$$

Odczynniki			Aparatura	
Fenylooctan etylu (patrz **122**)	50 g		Kolba kulista z trzema szyjami	3 l
Ksylen techn.	(120 ml)	104 g	Kolba Claisena	100 ml

Sód	45 g
Alkohol bezw.	(444 ml) 350 g
Benzen	
Siarczan magnezowy bezw.	

Chłodnica zwrotna dług. 2 m
o średnicy rurki wewnętrznej 3 cm
Wkraplacze 300 ml i 50 ml
2 rurki z $CaCl_2$
Chłodnica Liebiga
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym
Łaźnia olejowa
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 3 l zaopatruje się w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną dług. 2 m z rurką wewnętrzną Φ 3 cm, zakończoną rurką z $CaCl_2$, oraz we wkraplacz zamknięty rurką z $CaCl_2$ (*1*). Łaźnię olejową ustawia się na trójnogu, którego nogi stoją na podkładkach drewnianych (co pozwala na łatwe usunięcie łaźni spod kolby) na podłodze koło stołu laboratoryjnego. Kolbę umieszcza się na łaźni i zamocowuje w uchwycie statywu. Chłodnicę zwrotną przytrzymuje się za pomocą 2 uchwytów i dużego statywu, który stoi na stole laboratoryjnym. Do kolby wlewa się 120 ml techn. ksylenu, wysuszonego uprzednio chlorkiem wapniowym i następnie sodem, oraz wrzuca 42 g (1,82 gramoatomu) starannie oczyszczonego sodu. Łaźnię olejową ogrzewa się aż do stopienia sodu (tt. 97,5°) pod ksylenem. Gdy to nastąpi uruchamia się mieszadło i rozdrabnia w ten sposób sód na malutkie kropelki, po czym usuwa się łaźnię i nie przerywając mieszania zawartość kolby studzi do temp. 60°. Wtedy możliwie jak najszybciej wkrapla się roztwór 50 g (ok. 0,3 mola) fenylooctanu etylowego w 150 g bezw. alkoholu (*2*), a następnie dodaje przez chłodnicę jeszcze 200 g bezw. alkoholu. Gdy reakcja ustanie, ogrzewa się kolbę na łaźni wodnej aż do zupełnego zniknięcia sodu. Wtedy oddestylowuje się alkohol i ksylen pod zmniejszonym ciśnieniem, rozcieńcza pozostałość w kolbie wodą i ekstrahuje alkohol fenyloetylowy benzenem. Roztwór benzenowy suszy się bezw. siarczanem magnezowym i oddestylowuje rozpuszczalnik, wpuszczając roztwór z wkraplacza do kolby Claisena. Alkohol fenyloetylowy zbiera się w temp. $116—118^0_{25}$ (*3*).

Wydajność: ok. 25 g (ok. 67% wyd. teor.).

Związek ten jest bezbarwną cieczą o zapachu róży. Wrze w temp. $220 — 222^0_{740}$, 104^0_{12}, 93^0_6; rozpuszcza się w 60 cz. wody i 2 cz. 50-proc. alkoholu.

Występuje w wodzie różanej otrzymanej przez destylację płatków róż z parą wodną, a także w olejku geraniowym (Réunion) i nerolowym.

Uwagi

1. Cała aparatura używana do wykonania opisanej reakcji musi być zupełnie sucha. Od zachowania tego warunku zależy powodzenie reakcji.

To samo odnosi się do wszystkich odczynników używanych do redukcji. Minimalne ilości wodorotlenku sodowego powstające w razie obecności wilgoci powodują hydrolizę estru i bardzo zmniejszają wydajność alkoholu.

2. Bezwodny alkohol stosowany w powyższej metodzie nie może zawierać więcej niż 0,05% wody.

3. Alkohol β-fenyloetylowy można oczyścić przez związek addycyjny z chlorkiem wapniowym. W tym celu alkohol zadaje się bezw. chlorkiem wapniowym. Wydziela się ciepło i powstaje połączenie addycyjne. Po kilkunastu godzinach wymywa się powstałą mieszaninę eterem naftowym (o *tw.* 60—80°) i usuwa w ten sposób olej, który nie przereagował z chlorkiem wapniowym. Stałą substancję rozkłada się wodą z lodem, ekstrahuje alkohol eterem, suszy roztwór eterowy suchym siarczanem magnezowym, oddestylowuje eter i destyluje alkohol pod zmniejszonym ciśnieniem.

W celu oczyszczenia alkoholu β-fenyloetylowego można go również zestryfikować kwasem borowym, ftalowym, maleinowym lub szczawiowym, usunąć zanieczyszczenia przez destylację estrów pod zmniejszonym ciśnieniem i regenerować alkohol przez hydrolizę oczyszczonego estru.

Metody otrzymywania

Alkohol β-fenyloetylowy można otrzymać przez redukcję fenylooctanu etylu metodą Bauveault i Blanca [L. Bouveault, G. Blanc, Compt. rend. **136**, 1676 (1903); **137**, 60 (1903); C. S. Leonard, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1774 (1925); pat. niem. 164294; Chem. Zentr. **1905**, II, 1701. Ittner, Chem. and Ind. **20**, 139 (1942)], przez redukcję aldehydu fenylooctowego [Radziszewski, Ber. **9**, 372 (1876); J. Braun, G. Kochendörfer, Ber. **56**, 2176 (1923)], przez redukcję sodem estru glicerynowego kwasu fenylooctowego w alkoholu amylowym [G. Darzens, Compt. rend. **205**, 684 (**1937**), lub z chlorohydryny glikolu i bromku fenylomagnezowego [V. Grignard, Compt. rend. **141**, 44 (1905)] oraz z benzenu i tlenku etylenu w obecności chlorku glinowego [M. S. Carpenter, pat. am. 2013710].

184. ANILINA

Metoda a — redukcja cyną wobec kwasu solnego

Opracowała Z. Żmudzka

$$2\,C_6H_5NO_2 + 3\,Sn + 14\,HCl \longrightarrow 2\,C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3\,SnCl_4 + 4\,H_2O$$

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + NaOH \longrightarrow C_6H_5NH_2 + NaCl + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen (patrz **21**)	18,5 g	Kolba kulista	500 ml
Cyna granulowana	36 g	Rozdzielacz	500 ml
Kwas solny stęż.	80 ml	Łaźnia wodna	

Wodorotlenek sodowy	45 g	Siatka ochronna	
Eter	120 ml	Kolba destylacyjna	250 ml
Wodorotlenek potasowy	5 g	Chłodnica powietrzna	
Sól kuchenna		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji z parą wodną	

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną wstrząsa (*1*) się 18,5 g (0,15 mola) nitrobenzenu, 36 g (0,35 gramoatomu) cyny granulowanej i 10 ml stęż. kwasu solnego. Po upływie kilku minut mieszanina mocno się rozgrzewa i zaczyna wrzeć. W przypadku zbyt gwałtownego przebiegu reakcji kolbę należy chłodzić wodą. Stopniowo dolewa się do kolby małymi porcjami kwasu solnego, przy czym wrzenie mieszaniny jest utrzymywane kosztem ciepła reakcji. Po dodaniu całej ilości kwasu kolbę ogrzewa się w ciągu 1 godz. na łaźni wodnej. Do ciepłego jeszcze roztworu dodaje się ostrożnie małymi porcjami 45 g wodorotlenku sodowego w 90 ml wody i z gorącej mieszaniny oddestylowuje się anilinę z parą wodną tak długo, aż destylat spływający z chłodnicy będzie zupełnie przezroczysty. Z destylatu wysala się anilinę solą kuchenną, stosując na każde 100 ml destylatu 20—25 g soli. Następnie ekstrahuje się trzykrotnie eterem (pierwsza porcja eteru 60 ml, następne po 30 ml). Połączone wyciągi eterowe suszy się wodorotlenkiem potasowym, odpędza eter i destyluje anilinę stosując chłodnicę powietrzną (2). *Tw.* 184°.

Wydajność: 12 g (50% wyd. teor.).

185. ANILINA

Metoda b — redukcja żelazem wobec kwasu solnego

Opracowała J. Żmudzka

$$C_6H_5NO_2 + 3\,Fe + 7\,HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen (patrz **21**)	**18,5 g**	Kolba kulista	**500 ml**
Żelazo, opiłki	30 g	Rozdzielacz	**500 ml**
Kwas solny stęż.	80 ml	Łaźnia wodna	
Wodorotlenek sodowy	45 g	Siatka ochronna	
Eter	**120 ml**	Kolba destylacyjna	**250 ml**
Wodorotlenek potasowy	**5 g**	Chłodnica powietrzna	
Sól kuchenna		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji z parą wodną	

Odczynniki i aparaturę stosuje się takie same jak w metodzie poprzedniej, jedynie zamiast cyny używa się żelaza w ilości 30 g.

Do kolby poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną i zawierającej 18,5 g (0,15 mola) nitrobenzenu oraz 30 g (0,55 gramoatomu) opiłek żelaznych, wlewa się małymi porcjami (nie więcej niż 1—2 ml) kwas solny. Mieszanina mocno się rozgrzewa i zaczyna wrzeć. W przypadku zbyt gwałtownego przebiegu reakcji kolbę należy chłodzić wodą. Po wla-

niu około 30 ml kwasu solnego, dalsze jego ilości można dodawać większymi porcjami. Po wprowadzeniu całej ilości kwasu, kolbę ogrzewa się w ciągu 1 godz. Dalsze postępowanie jest analogiczne jak w metodzie poprzedniej.

Uwagi

1. Podczas reakcji większych ilości nitrobenzenu należy kolbę zaopatrzyć w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz.

2. W celu odbarwienia aniliny dobrze jest ją destylować znad niewielkiej ilości pyłu cynkowego.

Metody otrzymywania

Anilinę można otrzymać z nitrobenzenu przez redukcję cyną lub chlorkiem cynawym wobec kwasu solnego [Blanksma, Rec. trav. chim **25**, 369 (1906)], przez elektroredukcję nitrobenzenu [Elbs, Chem. Ztg. **17**, 210 (1893)], z fenolu przez ogrzewanie z amoniakiem pod zwiększonym ciśnieniem [Letheby, Chem. News. **16**, 55 (1867)], z solí potasowej kwasu benzenosulfonowego i amidku sodowego [Jackson, Wing, Ber. **19**, 403, 902 (1886)].

Najlepszą metodą jest redukcja nitrobenzenu żelazem, cyną lub redukcja elektrolityczna.

186. o-ANIZYDYNA

(eter metylowo-2-aminofenylowy)

Opracowali: E. Borowski, B. Liberek i Z. Ledóchowski

$$2\,o\text{-}H_3C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2 + 3\,Sn + 12\,HCl \longrightarrow 2\,o\text{-}H_3C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + 3\,SnCl_4 + 4\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
o-Nitroanizol (patrz **88**)	60 g	Kolba kulista	1 l
Cyna	94 g	Kolba destylacyjna	500 ml
Kwas solny stęż.	212 ml	Rozdzielacz	
Eter etylowy	200 ml	Chłodnica Liebiga	
Wodorotlenek potasowy		Zestaw do destylacji z parą wodną	
Wodorotlenek sodowy techn.		Chłodnica powietrzna	
		Łaźnia wodna	

W kolbie kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną, umieszcza się 60 g (0,39 mola) o-nitroanizolu i 94 g rozdrobnionej cyny; następnie dodaje małymi porcjami kwas solny starając się utrzymać mieszaninę w stanie wrzenia. Przez cały okres trwania reakcji należy wstrząsać kolbą, a w razie zbyt gwałtownego i burzliwego przebiegu reakcji kolbę trzeba chłodzić wodą. Po dodaniu całej ilości kwasu ogrzewa się kolbę w ciągu 2 godz. na łaźni wodnej. Po ostygnięciu zawartość kolby alkalizuje się dodając ostrożnie małymi porcjami roztwór wodorotlenku sodowego i oddestylowuje o-anizydynę z parą wodną.

Wydzieloną w odbieralniku o-anizydynę oddziela się w rozdzielaczu, a pozostały roztwór wodny ekstrahuje 200 ml eteru i ekstrakt dołącza do oddzielonej anizydyny. Roztwór eterowy osusza się wodorotlenkiem potasowym, przenosi do kolby destylacyjnej poj. 500 ml, oddestylowuje eter z łaźni wodnej, a następnie oddestylowuje się o-anizydynę zbierając frakcję w granicach temp. 218—228° w postaci jasnożółtego oleju.

Wydajność (*1*): 31 g (65% wyd. teor.).

Produkt ma postać bezbarwnej lub żółtawej cieczy nierozpuszczalnej w wodzie, rozpuszczalnej w etanolu, eterze.

Uwagi

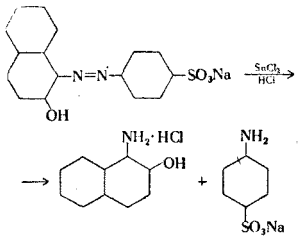
1. Podczas redukcji o-nitroanizolu cyną i kwasem solnym obok o-anizydyny powstaje również 5-chloro-2-amino-anizol.

Metody otrzymywania

o-Anizydynę otrzymuje się przez redukcję o-nitroanizolu cyną i kwasem solnym [Z. Brunck, J. prakt. Chem. **101**, 619 (1867); Mühlhäuser, Ann. **207**, 235 (1881); Vermeulen, Rec. trav. chim. **25**, 20 (1906)] lub żelazem i kwasem solnym [Ullmann, Enzyklopaedie der techn. Chemie VIII, 342], jak również przez redukcję o-anizolu alkoholowym roztworem dwusiarczku sodowego [Blanksma, Rec. trav. chim. **28**, 107 (1909)].

187. CHLOROWODOREK 1-AMINONAFTOLU-2

Opracowała Z. Żmudzka



Odczynniki		Aparatura	
Oranż β-naftolowy (patrz **175**)	70 g	Zlewka	500 ml
Chlorek cynawy	90 g	Kolba grubościenna	
Kwas solny	250 ml	Mieszadło	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	

Gorący roztwór 70 g (0,20 mola) oranżu β-naftolowego w 250 ml wody wlewa się porcjami do zlewki poj. 500 ml z przygotowanym uprzednio roztworem 90 g (0,40 mola) chlorku cynawego w 180 ml kwasu solnego (*1*). Redukcja następuje natychmiast i ciecz odbarwia się. Dodaje

się stopniowo jeszcze 70 ml kwasu solnego, a po ostygnięciu sączy wydzielony osad chlorowodorku 1-amino-2-naftolu i przemywa do zaniku jonów Cl. Otrzymany produkt można w celu oczyszczenia go rozpuścić w niewielkiej ilości wrzącej wody nasyconej dwutlenkiem siarki, a następnie wytrącić stęż. kwasem solnym chlorowodorek 1-aminonaftolu-2.

Wydajność: 25 g (64% wyd. teor.).

1-Aminonaftol-2 jest nietrwały i łatwo się utlenia. Otrzymuje się go i przechowuje jako chlorowodorek, *tt.* 226,5°.

Uwagi

1. Redukcję należy wykonywać pod wyciągiem i przez cały czas energicznie mieszać.

Metody otrzymywania

1-Aminonaftol-2 *można otrzymać przez* redukcję oranżu *β*-naftolowego podsiarczynem sodowym [Org. Synth. Coll. Vol. II, 33 (1946)], przez redukcję *α*-nitrozo-*β*-naftolu siarkowodorem [C. Liebermann, P. Jacobson. Ann. **49**, 211 (1882)] lub podsiarczynem sodowym [I. Groves, J. Chem. Soc. **45**, 294 (1884)], przez redukcję fenyloazo-*β*-naftolu chlorkiem cynawym [Vogel, Textbook of Practical Organic Chemistry 1948, 595].

188. o- i p-TOLUIDYNA

Opracował J. Ciechanowski

$$\text{(o- lub p-)}\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \xrightarrow{Fe + HCl} \text{(o- lub p-)}\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

Odczynniki			Aparatura	
o- i p-Nitrotoluen, mieszanina (patrz **22**)		54 g	Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
Żelazo, opiłki		60 g	Kolba destylacyjna	100 ml
Kwas solny stęż.	(20 ml)	23,8 g	Chłodnica powietrzna	
Wodorotlenek potasowy		30 g	Rozdzielacz	2 l
Benzen	(400 ml)	356 g	Wkraplacz	50 ml
Kwas szczawiowy kryst.		15 g	Lejek sitowy	
Pył cynkowy		1 g	Kolba ssawkowa	
Octan sodowy kryst.		10 g	Łaźnia wodna	
Wodorotlenek sodowy			Mieszadło mechaniczne	
Węglan sodowy bezw.		10 g		

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę powietrzną i termometr, wprowadza się 60 g drobnych i odtłuszczonych opiłków żelaznych (*1*), 450 ml wody i 5 ml stęż. kwasu solnego. Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej ogrzanej do temp. 70°. Po uruchomieniu mieszadła, przez otwór, w którym umieszczony jest korek z chłodnicą powietrzną, wlewa się 1 ml mieszaniny

o- i p-nitrotoluenu, otrzymanej przez nitrowanie toluenu. Temperatura masy reakcyjnej podnosi się. Mieszając bardzo energicznie, wprowadza się w dalszym ciągu stopniowo, małymi porcjami po 1—2 ml, całą ilość nitrotoluenu (razem 54 g — ok. 0,4 mola) z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reagującej utrzymywała się w granicach 80—90°.

Następnie ogrzewa się jeszcze kolbę do temp. 95°, ciągle mieszając, aż do zakończenia redukcji, które poznaje się po tym, że produkt reakcji rozpuszcza się całkowicie w rozc. kwasie solnym (1 kropla w probówce) i nie ma charakterystycznego migdałowego zapachu nitrozwiązków. Wtedy alkalizuje się ostrożnie zawartość kolby węglanem sodowym (ok. 10 g) i destyluje z parą wodną. Gdy destylat zadany stęż. roztworem NaOH nie mętnieje, oddestylowuje się jeszcze 100 ml cieczy. Wtedy przelewa się destylat do rozdzielacza, zadaje go 20 g soli kuchennej na każde 100 ml cieczy i dobrze wstrząsa aż do rozpuszczenia soli. Następnie ekstrahuje się destylat 4-krotnie benzenem używając za każdym razem po 100 ml tego rozpuszczalnika. Wyciąg benzenowy suszy się wodorotlenkiem potasowym i destyluje wkraplając go z wkraplacza do niewielkiej kolby destylacyjnej (poj. ok. 100 ml). Po oddestylowaniu benzenu usuwa się wkraplacz, wsypuje do kolby szczyptę pyłu cynkowego, umieszcza termometr i destyluje dalej zbierając frakcję o *tw.* 194—195°.

Wydajność ok. 35 g mieszaniny, składającej się z ok. 63% o-toluidyny, ok. 35% p-toluidyny i ok. 2% m-toluidyny. Zawartość o- i p-toluidyny można ustalić oznaczając gęstość mieszaniny i posiłkując się tablicą 13.

Tablica 13

d_{15°	% o—toluidyny	d_{15°	% o—toluidyny	d_{15°	% o—toluidyny
1,0013	80	0,9999	68,5	0,9985	58
1,0012	79,5	0,9998	68	0,9984	57,5
1,0011	78,5	0,9997	67	0,9983	56,5
1,0010	77,5	0,9996	66,5	0,9982	56
1,0009	77	0,9995	65,5	0,9981	55
1,0003	76	0,9994	65	0,9980	54,5
1,0007	75	0,9993	64	0,9979	54
1,0006	74	0,9992	63	0,9078	53
1,0005	73	0,9991	62	0,9977	52,5
1,0004	72,5	0,9990	61,5	0,9976	51,5
1,0003	72	0,9989	61	0,9975	51
1,0002	71	0,9988	60	0,9974	50
1,0001	70	0,9987	59		
1,0000	69	0,9986	58,5		

Pozostałość po odjęciu od 100 — uważa się za p-toluidynę.

A. Rozdzielanie o- i p-toluidyn

Po ustaleniu zawartości p-toluidyny w otrzymanej mieszaninie rozpuszcza się na każde 10 g tej substancji 13 g kryst. kwasu szczawiowego w 130 ml wody; do roztworu tego dodaje się na każde 10 g o-toluidyny tyle kwasu solnego, aby zawierał 3,4 g chlorowodoru (ok. 7,5 ml kwasu, $d = 1{,}19$). Do tego roztworu wlewa się dobrze mieszając mieszaninę toluidyn. Wydziela się szczawian p-toluidyny. Masę reakcyjną pozostawia się w spokoju w temp. 10° na przeciąg 2 godz. Wydzielony szczawian p-toluidyny odsącza się, przesącz odlewa i zachowuje, a kryształy przemywa małą ilością zimnej wody.

Szczawian p-toluidyny alkalizuje się roztworem NaOH do odczynu silnie zasadowego i oddestylowuje p-toluidynę z parą wodną. Destylat silnie oziębia się i odsącza kryst. p-toluidynę. W celu dalszego oczyszczenia można ją przekrystalizować z lekkiej benzyny. Przesącz pozostały po odsączeniu szczawianu p-toluidyny zadaje się roztworem (1 : 4) kryst. octanu sodowego aż do rozpoczęcia wytrącania się osadu; wtedy dodaje się jeszcze 10 ml tego roztworu i pozostawia wszystko na 0,5 godz. Po upływie tego czasu odsącza się wydzielony osad (resztki szczawianu *p*-toluidyny i nieco szczawianu o-toluidyny).

Przezroczysty przesącz, zawierający szczawian o-toluidyny, alkalizuje się dokładnie węglanem sodowym i oddestylowuje o-toluidynę z parą wodną. Destylat zadaje się bezw. węglanem sodowym, ekstrahuje kilkakrotnie benzenem, suszy wodorotlenkiem potasowym i oddestylowuje benzen z małej kolby stosując wkraplacz. W końcu destyluje się o-toluidynę znad pyłu cynkowego, zbierając frakcję w temp. 198—200°.

Wydajność: o- i p-toluidyny łącznie ok. 35 g (ok. 83% wyd. teor.). Strata podczas rozdzielania izomerów wynosi 20%.

o-Toluidyna jest bezbarwną cieczą o swoistym zapachu, o *tw.* 199,8°, jest mało rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w alkoholu i eterze.

p-Toluidyna tworzy duże bezbarwne blaszki o *tt.* 45° i *tw.* 200,3°; jest mało rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w alkoholu i eterze. Obie toluidyny ciemnieją pod działaniem powietrza i światła. Sole toluidyn rozpuszczają się w wodzie i mają odczyn kwaśny.

Uwagi

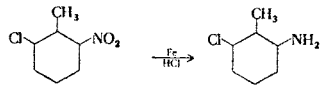
1. Opiłki żelazne powinny być drobne i czyste. W celu odtłuszczenia należy je przemyć eterem i wysuszyć na powietrzu.

Metody otrzymywania

o- i p-Toluidynę można otrzymać przez redukcję o- i p-nitrotoluenu żelazem i kwasem solnym [Lunge, Z. anal. Chem. **24**, 459 (1885)].

189. 1-METYLO-2-AMINO-6-CHLOROBENZEN
(2,6-chlorotoluidyna)

Opracował M. Russocki



Odczynniki

6-Chloro-2-nitrotoluen (patrz 11) (*tt.* 33—35°)	172 g
Opiłki żeliwne drobne	200 g
Kwas solny stęż.	30 g
Węglan sodowy bezw.	30 g

Aparatura

Kociołek żeliwny lub miedziany	1 l
Mieszadło mechaniczne	
Gilza do termometru	
Wkraplacz	250 ml
Chłodnica zwrotna	
Kolba kulista	1 l
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Przegrzewacz pary	
Chłodnica Liebiga dług. 80 cm	
Kolba Claisena	500 ml
Kolba destylacyjna	250 ml
Kolba stożkowa	500 ml
Pompa próżniowa	

Do kociołka żeliwnego lub miedzianego, poj. 1 l, zaopatrzonego w silne mieszadło mechaniczne przy dnie, termometr w gilzie, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, wlewa się 200 ml wody, wsypuje 200 g opiłków żeliwnych i uruchamia szybkoobrotowe mieszadło. Następnie wlewa się 30 g stęż. kwasu solnego i kociołek za pomocą palnika ogrzewa się do wrzenia cieczy. Kroplę roztworu umieszcza się na bibule; powstaje bezbarwna plama. Kropla 10-proc. roztworu siarczku sodowego na granicy zetknięcia z kroplą wprowadzoną poprzednio tworzy ciemnopopielatą smugę. Następnie wkrapla się w ciągu 2 godz. 172 g (1 mol) 6-chloro-2-nitrotoluenu.

Temperatura powinna się utrzymywać w granicach 98—100°, a w chłodnicy powinien być widoczny kondensat. Po wkropleniu nitrochlorotoluenu miesza się przez 15 min. i śledzi moment ukończenia reakcji. Kropla roztworu pobrana zimnym drutem powinna tworzyć na bibule czarną plamę tlenku żelaza o jasnej a nie żółtej obwódce; nie powinno być zapachu nitrozwiązku.

Po ukończonej redukcji odstawia się palnik i wkraplacz oraz powoli dodaje się ostrożnie 30 g węglanu sodowego. Zawartość kociołka przenosi się do kolby (poj. 1 l) do destylacji z parą wodną i ogrzewa na łaźni olejowej do temp. 200°, a gdy oddestyluje woda, wpuszcza się parę przegrzaną do temp. 130—150° i oddestylowuje chlorotoluidynę. Po oddzie-

leniu otrzymanego oleju w rozdzielaczu destyluje się go z kolby Claisena poj. 500 ml pod zmniejszonym ciśnieniem: *tw.* 129—130°$_{18}$, (245°$_{760}$).

Wydajność: 120—125 g (85—90% wyd. teor.) bezbarwnego oleju.

Metody otrzymywania

1-Metylo-2-amino-6-chlorobenzen otrzymuje się przez redukcję 6-chloro-2-nitrotoluenu [pat. niem. 107505, Chem. Zentr. **1900**, I, 1110; Wynne, Greeves, Chem. News, **72**, 58 (1895); Reverdin, Crepieux, Ber. **33**, 2499 (1900); Noelting, Ber. **37**, 1019 (1904)].

190. α-NAFTYLOAMINA

Opracował J. Zwierzchowski

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot NO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl \longrightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot NH_2 + 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
α-Nitronaftalen (patrz **24**)	17,3 g	Zlewka grubościenna	500 ml
Żelazo, opiłki	20 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.	2 ml	Wkraplacz	100 ml
Alkohol etylowy	50 ml	Kolba kulista	1 l
Węglan sodowy		Zestaw do destylacji z przegrzaną parą wodną	

W zlewce poj. 500 ml umieszcza się 20 g czystych opiłek żelaznych i wlewa ogrzany do temp. 50° roztwór 2 ml stęż. kwasu solnego w 75 ml wody. Po uruchomieniu silnego mieszadła mechanicznego wkrapla się w ciągu ok. 60 min. uprzednio przygotowany roztwór 17,3 g (0,1 mola) α-nitronaftalenu w możliwie najmniejszej (ok. 50 ml) ilości alkoholu etylowego. W czasie trwania redukcji temperatura mieszaniny reakcyjnej nie powinna przekraczać 75°. Po zakończeniu reakcji próbka powinna całkowicie rozpuszczać się w rozc. kwasie solnym. Mieszaninę ogrzewa się jeszcze w ciągu 15 min., po czym alkalizuje węglanem sodowym. Po rozcieńczeniu wodą do podwójnej objętości poddaje się mieszaninę destylacji z parą wodną przegrzaną do temp. 250° (*1*). Z ochłodzonego destylatu wypadają kryształy α-naftyloaminy, które odsącza się na lejku sitowym.

W celu dalszego oczyszczenia surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem; czysta α-naftyloamina w postaci bezbarwnych kryształów topi się w temp. 50°.

Wydajność: 10,5—11 g (75% wyd. teor.).

Uwagi

1. W razie trudności wykonania destylacji z przegrzaną parą wodną α-naftyloaminę wyodrębnia się łatwo z zobojętnionej mieszaniny przez rozcieńczenie roztworu wodą, odsączenie wytrąconej α-naftyloaminy wraz

z resztką pozostałych opiłek żelaznych i wysuszenie osadu na powietrzu; suchy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Metody otrzymywania

Podana metoda jest oparta na pracy Fierz-Davida, Grundlegende Operationen d. Farbenchemie, Berlin, 1924, 90. α-Naftyloaminę otrzymuje się przez redukcję α-nitronaftalenu cyną i kwasem solnym [Roussin, Compt. rend. **52**, 790 (1881)] oraz przez ogrzewanie α-naftolu z suchym amoniakiem pod zwiększonym ciśnieniem [Graebe, Ber. **13**, 1850 (1880); pat. niem. 14612].

191. β-FENYLOHYDROKSYLOAMINA

Opracował J. Zwierzchowski

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5 \cdot NH \cdot OH + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen (patrz **21**)	24,6 g	Zlewka grubościenna	1 l
Cynk, pył	30 g	Mieszadło mechaniczne	
Chlorek amonowy	13 g	Kolba ssawkowa	
Sól kuchenna	150 g	Lejek sitowy	
Eter etylowy		Rozdzielacz	250 ml
Eter naftowy		Kolba destylacyjna	250 ml
Benzen		Chłodnica Liebiga	
		Odbieralniki	

W grubościennej zlewce poj. 1 l umieszcza się roztwór 13 g (0 25 mola) chlorku amonowego w 400 ml wody i 24,6 g (0,2 mola) świeżo przedestylowanego nitrobenzenu (*1*). Po uruchomieniu mieszadła mechanicznego dodaje się małymi porcjami (3 g) w ciągu 15 min. 30 g ok. 90-proc. pyłu cynkowego (*2*). Temperatura roztworu wzrasta do 60°; w celu utrzymania tej temperatury przez cały czas trwania redukcji wrzuca się do roztworu drobne kawałki lodu. Po dodaniu ostatniej porcji pyłu cynkowego roztwór miesza się jeszcze w ciągu 15 min. Zapach nitrobenzenu powinien całkowicie zniknąć. Temperatura nie powinna się podnosić. Następnie ciepły jeszcze roztwór oddziela się od tlenku cynkowego przez szybkie odsączenie na lejku sitowym. Tlenek cynkowy przemywa się ok. 150 ml ciepłej wody. Przesącz nasyca się ok. 150 g soli kuchennej i chłodzi mieszaniną oziębiającą w ciągu co najmniej 60 min. Wydzielona w tym czasie β-fenylohydroksyloamina w postaci jasnożółtych kryształów po odsączeniu i wysuszeniu zawiera zwykle domieszkę soli mineralnych (*3*). W celu usunięcia tych zanieczyszczeń stosuje się ekstrakcję eterem. Otrzymaną po oddestylowaniu eteru β-fenylohydroksyloaminę można przekrystalizować z benzenu z dodatkiem eteru naftowego albo z samego tylko

benzenu. Tak oczyszczony preparat jest stosunkowo trwały; *tt.* 81° (z rozkładem).

Wydajność: 16 g (75% wyd. teor.).

Uwagi

1. Nitrobenzen nie powinien zawierać kwasów.

2. Pył cynkowy należy przed reakcją zanalizować. Ilość użyta do reakcji powinna być równoważna wyżej podanej ilości 90-proc. pyłu.

3. Masa wysuszonego surowego produktu reakcji wynosi ok. 20 g. Preparat w tym *stopniu czystości stosunkowo łatwo się rozkłada* (w ciągu 2—3 godz.). Można go stosować bez oczyszczania tylko do natychmiastowej przeróbki, np. w celu otrzymania zeń nitrobenzenu albo p-aminofenolu.

Metody otrzymywania

β-Fenylohydroksyloaminę otrzymuje się z dobrą wydajnością przez redukcję nitrobenzenu w temperaturze pokojowej siarkowodorem lub podsiarczynem sodowym [Goldschmidt, Larsen, Z. physik. Chem. **71**, 448 (1910)]. β-Fenylohydroksyloaminę otrzymuje się również przez redukcję nitrobenzenu pyłem cynkowym w roztworze wodnym [A. Wohl, Ber. **27**, 1432 (1894)] albo ortęcią glinową w roztworze 90-proc. alkoholu etylowego [H. Wislicenus, L. Kaufmann, Ber. **28**, 1326 (1895)].

192. p-AMINODWUMETYLOANILINA

Opracował J. Woliński

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 + HONO \longrightarrow p\text{-}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + H_2O$$

$$p\text{-}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + 2\,H_2 \xrightarrow{Zn + HCl} p\text{-}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Dwumetyloanilina	30 g	Zlewka grubościenna	1,5 l
Azotyn sodowy	18 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.	250 ml	Wkraplacz	50 ml
Cynk, pył	40 g	Rozdzielacz	2,5 l
Wodorotlenek sodowy, roztwór 25-proc.		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Benzen		Lejek z dnem porowatym	
		Kolba ssawkowa	

W zlewce grubościennej poj. 1,5 l, umieszczonej w łaźni z lodem, rozpuszcza się 30 g (0,25 mola) dwumetyloaniliny w 100 ml stęż. kwasu solnego (stosując mieszanie mechaniczne). Następnie chłodzi się lodem z solą utrzymując temperaturę w granicach 0—5° i silnie mieszając wkrapla się roztwór 18 g (0,26 mola) azotynu sodowego w 30 ml wody.

Po ukończonym nitrozowaniu pomarańczowy roztwór miesza się jeszcze w ciągu 0,5 godz., następnie dodaje 150 ml stęż. kwasu solnego

i 150 ml wody. Silnie chłodząc i mieszając dosypuje się następnie małymi porcjami 40 g (0,62 mola) pyłu cynkowego. W czasie redukcji temperatura podnosi się znacznie, nie powinna jednak przekraczać 25—30° i w tym celu niezbędne jest intensywne chłodzenie lodem.

Po całkowitym odbarwieniu roztworu, co następuje zwykle po upływie 3—4 godz., roztwór chłodzi się i alkalizuje 25-proc. roztworem wodorotlenku sodowego oraz sączy. Przesącz ekstrahuje się 8—10 razy benzenem. Wyciąg benzenowy destyluje się bez suszenia, azeotropowo odwodnioną pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. 164—165°$_{43}$.

Produktem jest lekko żółtawa ciecz, krzepnąca w odbieralniku w postaci bezbarwnych, grubych kryształów (*1*).

Wydajność: 21—25,5 g p-aminodwumetyloaniliny (62,3—75,7% wyd. teor.).

Uwagi

1. p-Aminodwumetyloanilina czernieje bardzo szybko na świetle i przy dostępie powietrza. O wiele dogodniejsze jest otrzymywanie jej dwuchlorowodorku. W tym celu rozpuszcza się aminę w ok. 50 ml suchego benzenu i przepuszcza przez roztwór silny strumień suchego chlorowodoru aż do wysycenia. Wydzielony osad sączy się, przemywa suchym benzenem i suszy w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapniowym i stałym wodorotlenkiem sodowym.

Metody otrzymywania

p-Aminodwumetyloanilinę otrzymuje się przez redukcję oranżu metylowego [Ch. F. Winans, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **54**, 306 (1932)] lub redukcję p-nitrozodwumetyloanilinę za pomocą siarczku sodowego czy też potasowego [M. E. Kac, pat. radz. 52,676 (1937); Chem. Abstr. **34**, 1336 (1940)].

193. HYDRAZOBENZEN

Opracował J. Zwierzchowski

$$2\,C_6H_5NO_2 + 5\,Zn + 10\,NaOH \longrightarrow C_6H_5NHNHC_6H_5 + 5\,Zn(ONa)_2 + 4\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen (patrz 21)	24,6 g	Kolba kulista	750 ml
Cynk, pył	30 g	Nasadka Anschütza	
Wodorotlenek sodowy	25 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	500 ml	Łaźnia wodna	
Dwutlenek siarki		Kolba stożkowa	750 ml
		Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	

Kolbę kulistą poj. 750 ml łączy się szczelnie za pomocą korka z nasadką Anschütza. Pionową rurkę nasadki zatyka się korkiem; służy ona do wprowadzania pyłu cynkowego. Rurka boczna nasadki połączona jest za pomocą krótkiego (ok. 10 cm) kawałka węża gumowego z dobrze funkcjonującą chłodnicą zwrotną, tak aby można było swobodnie i energicznie wstrząsać kolbę. Do kolby wlewa się ciepły jeszcze roztwór 25 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody i roztwór 24,6 g (0,2 mola) nitrobenzenu w 50 ml alkoholu etylowego. Wstrząsając silnie kolbą (*1*) wsypuje się małymi porcjami (ok. 3 g) cynk. Po dodaniu każdej porcji cynku zawartość kolby wstrząsa się silnie (*2*). Po wprowadzeniu całej ilości cynku kolbę umieszcza się na łaźni wodnej, wlewa 300 ml alkoholu etylowego i ogrzewa przez krótki czas do wrzenia (*3*). Wodorotlenek cynku i nadmiar pyłu cynkowego odsącza się na lejku sitowym i przemywa 50 ml gorącego alkoholu. Przesącz w zamkniętym naczyniu chłodzi się mieszaniną oziębiającą przez 1 godz. Wydzielone w tym czasie kryształy hydrazobenzenu odsącza się na lejku sitowym, przemywa 30-proc. alkoholem etylowym z dodatkiem niewielkiej ilości wodnego roztworu dwutlenku siarki aż do zaniku odczynu zasadowego.

Tak otrzymany hydrazobenzen w postaci prawie bezbarwnych kryształów suszy się w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym i kwaśnym siarczynem sodowym — najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem (*4*). Po krystalizacji z alkoholu etylowego zawierającego siarkowodór lub dwutlenek siarki *tt.* hydrazobenzenu wynosi 125° (*5*).

Wydajność: 15 g (81,5% wyd. teor.).

Uwagi

1. Silne wstrząsanie jest konieczne ze względu na zapewnienie dobrego mieszania składników reakcji (pył cynkowy szybko opada na dno naczynia).

2. Mieszanina reakcyjna barwi się na kolor brunatnoczerwony od wytwarzającego się w pierwszej chwili azobenzenu, który następnie redukuje się na hydrazobenzen.

3. Mieszaninę należy utrzymywać w stanie wrzenia; gdyby reakcja zachodziła zbyt gwałtownie, kolbę studzi się zimną wodą, jeżeli reakcja przebiega zbyt słabo kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej.

4. Kwaśny siarczyn sodowy zabezpiecza przed utleniającym działaniem tlenu powietrza.

5. Hydrazobenzen bardzo łatwo utlenia się na powietrzu. Dlatego czynności takie, jak odsączanie należy wykonywać bardzo szybko. Gotowy preparat przechowuje się w zatopionych ampułkach w atmosferze dwutlenku węgla lub azotu.

Metody otrzymywania

Podana metoda oparta jest na przepisie E. Fischera, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Berlin, 1922.

Hydrazobenzen otrzymuje się z nitrobenzenu przez redukcję elektrolityczną w obecności wodorotlenku potasowego [Straub, pat. niem. 79731], przez redukcję ortęcią sodową w roztworze alkoholowym [Aleksiejew, Z. f. Chem. **1867**, 33] lub przez redukcję azobenzenu [Walther, J. prakt. Chem. [2] **52**, 141 (1851); **53**, 463 (1851)].

194. p-AMINOFENOL

Opracował M. Malawski

$$HO \cdot C_6H_5 + HNO_2 \longrightarrow p\text{-}HO \cdot C_6H_4 \cdot NO + H_2O$$
$$p\text{-}HO \cdot C_6H_4 \cdot NO + 4H \longrightarrow p\text{-}HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz **153** i **162**)	23,5 g	Kolba stożkowa z szeroką szyją	2 l
Wodorotlenek sodowy	10,6 g	Kolba stożkowa	500 ml
Azotyn sodowy	21,0 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy stęż.	59,0 g	Lejek sitowy	
Lód		Wkraplacz	200 ml
Amoniak, roztw. 25-proc.	210 ml	Kolby ssawkowe	1 l, 2 l
p-Nitrozofenol			
Siarczyn sodowy			
Kwas solny			
Kwaśny siarczyn sodowy lub dwutlenek siarki			
Węgiel aktywny			
Butla z CO_2			
Aparat Kippa z H_2S			

A. p-Nitrozofenol

W roztworze 10,6 g (0,27 mola) NaOH w 300 ml wody rozpuszcza się 23,5 g (0,25 mola fenolu. Osobno przygotowuje się roztwór 21,0 g (0,3 mola) $NaNO_2$ w 300 ml wody i roztwór rozc. kwasu siarkowego (59 g. stęż. H_2SO_4 w 150 ml wody). Roztwór fenolanu sodowego miesza się z roztworem azotynu i, jeśli jest to potrzebne, sączy się. Przed rozpoczęciem reakcji nitrozowania wszystkie roztwory należy oziębić do temp. 0°. Kolbę stożkową poj. 2 l zamyka się korkiem, w którym osadzone są: mieszadło, rurka doprowadzająca dwutlenek węgla dochodząca prawie do dna kolby, termometr i wkraplacz, którego wylot musi znajdować się poniżej poziomu cieczy.

W korku powinno znajdować się nacięcie umożliwiające swobodny wypływ gazów z naczynia. Przez cały czas trwania reakcji temperatura roztworu nie powinna przekraczać 0°.

Do kolby przez wkraplacz wlewa się mieszaninę fenolanu sodowego z azotynem, przepłukuje wkraplacz małą ilością zimnej wody i napełnia go kwasem siarkowym. Do roztworu wprowadza się wolnym strumieniem dwutlenek węgla i w kilka minut później wkrapla się kwas siarkowy. Szybkość wkraplania kwasu siarkowego reguluje się tak, aby wkraplanie kwasu trwało ok. 2 godz. Roztwór miesza się przez cały czas wkraplania i jeszcze w ciągu 2 godz. po ukończeniu wkraplania, po czym wytworzony osad sączy się na lejku sitowym i przemywa 3-krotnie wodą z lodem. p-Nitrozofenolu przeznaczonego do redukcji nie należy suszyć (może nastąpić samozapalenie), lecz używać wilgotnego (*1*).

B. p-Aminofenol

Kolbę stożkową poj. 500 ml zaopatruje się w korek, w którym umieszcza się termometr i dwie rurki zagięte pod kątem prostym; jedna z nich dochodzi prawie do dna kolby, druga kończy się tuż pod korkiem. Do kolby wlewa się 210 ml 25-proc. roztworu amoniaku i dodaje p-nitrozofenolu utrzymując temperaturę cieczy poniżej 50°. Po dodaniu całkowitej ilości otrzymanego poprzednio p-nitrozofenolu kolbę zamyka się korkiem, a rurkę dochodzącą do dna kolby łączy się z dobrze działającym aparatem Kippa z siarkowodorem i przez roztwór przepuszcza silny strumień siarkowodoru. Następuje egzotermiczna reakcja. Temperaturę cieczy reakcyjnej należy utrzymywać w granicach 45—50°. Ciecz początkowo mętnieje od wydzielającej się siarki, następnie siarka rozpuszcza się i wytrąca się krystaliczny p-aminofenol. Szybkość wprowadzania siarkowodoru należy tak dobrać, aby redukcja była ukończona w ciągu 15 min. Po ukończeniu wysycania siarkowodorem roztwór pozostawia się w spokoju przez kilka godz. w temp. 0°, po czym osad sączy się na lejku sitowym, przemywa wodą z lodem i suszy na powietrzu. Otrzymuje się w ten sposób ok. 15 g surowego p-aminofenolu zawierającego ok. 2% siarki.

Surowy p-aminofenol rozpuszcza się na ciepło w nieznacznym nadmiarze rozc. kwasu solnego i odsącza nierozpuszczoną siarkę. Przesącz ogrzewa się do wrzenia z węglem aktywnym i do wrzącego płynu dodaje ostrożnie nasycony roztwór siarczynu sodowego do odczynu słabo zasadowego (pH = 8), po czym sączy na gorąco przez ogrzewany lejek. Przesącz powinien być bezbarwny lub jasnożółty; pozostawia się go na okres kilku godz. w temp. 0°, sączy wydzielony p-aminofenol, przemywa destylowaną wodą z lodem, do której dodano wpierw nieco kwaśnego siarczynu sodowego lub wprowadzono trochę dwutlenku siarki (*2*). Suszy się na powietrzu lub lepiej w atmosferze gazu obojętnego, np. w atmosferze CO_2. Otrzymuje się w ten sposób p-aminofenol w postaci białych blaszek lub igieł o *tt.* 184—186°. Wydajność oczyszczania 80—90% wyd. teor.

Uwagi

1. Wydajność suchego p-nitrozofenolu wynosi przeciętnie 71% wyd. teor.

2. p-Aminofenol z kwasem siarkawym daje rozpuszczalną w wodzie, trwałą w niskich temperaturach sól; bardziej korzystne jest więc używanie kwaśnego siarczynu sodowego.

Metody otrzymywania

p-Aminofenol otrzymuje się również przez redukcję p-nitrofenolu i przez elektrolityczną redukcję nitrobenzenu (Möhlau, Bucherer, Farbenchemisches Practicum, Berlin-Leipzig 1926, 45).

195. m-NITROANILINA

Opracowała J. Wąsowska

$$m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + Na_2S_2 + H_2O \longrightarrow m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + Na_2S_2O_3$$

Odczynniki		Aparatura
m-Dwunitrobenzen (patrz 25)	20 g	Aparat Kippa do wywiązywania siarkowodoru
Wodorotlenek sodowy	9,6 g	
Siarka	8 g	Kolba stożkowa z korkiem i rurkami do wysycania siarkowodorem
		Lejek sitowy
		Kolba ssawkowa
		Kolby stożkowe 2 l i 1 l

A. Wielosiarczek sodowy

4,8 g (0,12 mola) wodorotlenku sodowego rozpuszcza się w 100 ml wody i wysyca siarkowodorem. Ilość pochłoniętego siarkowodoru powinna wynosić ok. 4,2 g. Po wysyceniu siarkowodorem dodaje się do roztworu 4,8 g wodorotlenku sodowego (*1*), następnie 8,0 g dobrze sproszkowanej siarki i ogrzewa do temp. ok. 60°. Siarka rozpuszcza się prawie całkowicie, powstaje czerwony roztwór.

B. m-Nitroanilina

W kolbie stożkowej poj. 2 l ogrzewa się na siatce do wrzenia 20 g (0,12 mola) m-dwunitrobenzenu z 800 ml wody i do wrzącej mieszaniny dodaje porcjami przygotowany roztwór wielosiarczku. Dodawanie trwa ok. 10 min. Pierwsze porcje powodują bardzo silne ciemne zabarwienie mieszaniny, które podczas dalszej redukcji rozjaśnia się do barwy pomarańczowej. Po dodaniu całej ilości siarczku roztwór ogrzewa się do wrzenia w ciągu 15 min., następnie odsącza od siarki przez fałdowany sączek. Z przesączu wydziela się od razu żółty, krystaliczny osad. Po

oziębieniu w zimnej wodzie odsącza się go na lejku sitowym, przemywa trzykrotnie zimną wodą i suszy na powietrzu. Surowa m-nitroanilina (13 g o *tt.* 111—113°) jest zwykle zanieczyszczona siarką, od której uwalnia się ją przekrystalizowując z ok. 600 ml wody.

Wydajność: 11 g czystej m-nitroaniliny (66% wyd. teor.) w postaci pięknych żółtych igieł o *tt.* 114—115°.

Uwagi

1. Zamiast przygotowywać w ten sposób roztwór siarczku sodowego, można rozpuścić 20 g krystalicznego $Na_2S \cdot 9H_2O$ w 100 ml wody, używać można jednak tylko siarczku suchego przechowywanego w dobrze zamkniętym naczyniu.

Metody otrzymywania

m-Nitroanilinę można otrzymać przez redukcję m-dwunitrobenzenu wielosiarczkiem sodowym [Cobenzl, Chem. Ztg, **37**, 299 (1913)] lub siarczkiem amonowym [Beilstein, Kurbatow, Ann. **176**, 44 (1875)], albo hydrosiarczynem sodowym [Fierz-David, Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, wyd. 5, 108].

196. KWAS HYDROCYNAMONOWY

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot COONa \xrightarrow[\text{elektrol.}]{2[H]^+} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONa$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONa \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Odczynniki

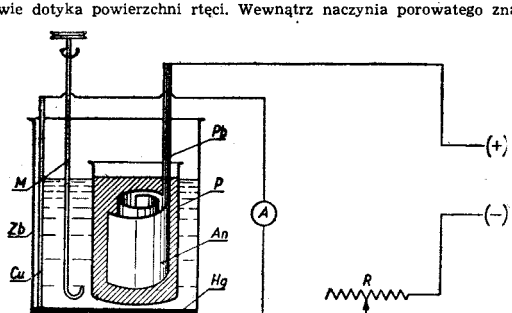
Siarczan sodowy, roztwór 7—8-proc.	500 ml
Kwas cynamonowy, czysty (patrz **234**)	50 g
Wodorotlenek sodowy	36,5 g
Kwas siarkowy ($d = 1{,}1$)	
Rtęć	

Aparatura

Zlewka grubościenna 1 l ⌀ 11,5 cm (dno ⌀ 9,5 cm), wysokość 14 cm
Naczynie do zimnej wody (łaźnia)
Cylinder porowaty z wypalonej glinki (przepona) o ⌀ ok. 5 cm i wysokości ok. 9 cm
Blacha ołowiana (dostatecznie gruba — odpowiednia na anodę) o wymiarach 4,5 × 7,5 cm stanowiąca jedną całość z taśmą do doprowadzenia prądu
Drut miedziany ⌀ 1 mm
Rurka gumowa cienka, do izolacji drutu miedzianego
Mieszadło mechaniczne
Źródło prądu stałego o natężeniu 1—2,5 A (np. akumulator o pojemności 20—22 amperogodzin)

Amperomierz do 3 A
Opornik na obciążenie 3 A
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Do redukcji (rys. 173) służy zlewka grubościenna poj. 1 l ⌀ ok. 11,5 cm i wysokości ok. 14 cm (*Zb*), stanowiąca elektrolizer i umieszczona w naczyniu z zimną wodą. Dno zlewki (⌀ ok. 9,5 cm) pokryte jest całkowicie warstwą rtęci, która służy za katodę (*Hg*). Wewnątrz elektrolizera znajduje się naczynie cylindryczne, porowate, wypalone z glinki, stanowiące przeponę (*P*), ⌀ 5 cm i wysokości 9 cm, umocowane mimośrodowo w stosunku do naczynia zewnętrznego w ten sposób, że dno jego prawie dotyka powierzchni rtęci. Wewnątrz naczynia porowatego znajduje się



Rys. 173.

anoda (*An*) ze zwitka blachy ołowianej z ołowianym (*Pb*) doprowadzeniem prądu (*I*). Doprowadzenie prądu do katody odbywa się za pomocą grubego drutu miedzianego (*Cu*), tkwiącego w rtęci na głębokości 3 mm i dobrze izolowanego ponad jej powierzchnią cienką rurką gumową. Ciecz katodowa nie powinna stykać się z drutem miedzianym. W cieczy katodowej znajduje się sprawne mieszadło (*M*). Prąd można pobierać z dowolnego źródła poj. ok. 22 amperogodzin, które może dostarczyć prądu o natężeniu 1—2,5 A. Niezbędny jest opornik (*R*) i amperomierz o maksymalnym obciążeniu 3 A. Na rysunku 173 podany jest schemat całego urządzenia (bez części należących do statywu i łaźni wodnej).

Do elektrolizera wlewa się 500 ml 7—8-proc. roztworu siarczanu sodowego (*2*). Ciecz powinna się znajdować w przestrzeni katodowej i anodowej na tym samym poziomie. Następnie uruchamia się mieszadło i zawiesza w cieczy katodowej 50 g (ok. 0,34 mola) czystego kwasu cynamonowego (*3*). Wreszcie dodaje się stopniowo, ostrożnie, roztwór 9 g (ok. 0,22 mola) wodorotlenku sodowego w 38 ml wody uważając, aby tworzący się cynamonian sodowy nie pozbijał się w grudki (*4*). Włącza się prąd, którego natężenie nastawia się za pomocą opornicy na 1—2 A (*5*). Od tej chwili proces może być doglądany jedynie co pewien czas. W miarę

postępowania redukcji rozpuszcza się zawiesina cynamonianu sodowego oraz kwasu cynamonowego. Osad osiadający na ściankach elektrolizera należy zeskrobywać pałeczką szklaną i spłukiwać niewielką ilością wody z tryskawki. Ciecz w przestrzeni anodowej powinna być zasadowa, co osiąga się przez dodawanie do niej co 0,5 godz. bardzo stężonego roztworu wodorotlenku sodowego w ogólnej ilości ok. 27,5 g (ok. 0,69 mola). Do przeprowadzenia redukcji potrzeba ok. 20 amperogodzin (6). Pod koniec reakcji wydzielają się znaczne ilości wodoru. Temperatura nie wymaga kontrolowania (7).

Po zakończeniu reakcji dekantuje się ciecz katodową sponad rtęci, odsącza od niewielkich zanieczyszczeń i zakwasza nadmiarem kwasu siarkowego ($d=1,1$). Kwas hydrocynamonowy wydziela się w postaci oleju i po dobrym oziębieniu zestala się. Można go oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Główna frakcja jest bezbarwna i przechodzi w temp. 194—197°$_{75}$. Produkt topi się w temp. 47,5—48°.

Wydajność: produktu surowego 45—50 g, produktu destylowanego, czystego 40—45 g (79—89% wyd. teor.). Wydajność zależy od czystości kwasu cynamonowego.

Kwas hydrocynamonowy krystalizuje w postaci bezbarwnych igiełek jednoskośnych, *tt.* 48,6°, *tw.* 279,8°. Jest on mało rozpuszczalny w zimnej wodzie, rozpuszczalny w alkoholu i w eterze.

Powyższy proces polega właściwie na redukcji za pomocą ortęci sodowej.

Uwagi

1. Całkowita powierzchnia elektrody ołowianej powinna być mniej więcej równa powierzchni katody. Przy wymiarach naczyń podanych w przepisie wymiary anody powinny wynosić ok. 4,5 × 7,5 cm. Anodę należy wykrajać z blachy ołowianej w ten sposób, aby stanowiła jedną całość z taśmą ołowianą, służącą do doprowadzenia prądu. Naczynie porowate (przepona) powinno mieć wymiary ok. 5 × 9 cm; należy je umocować na statywie za pomocą uchwytu.

2. Odczynnik może nie być chemicznie czysty.

3. Niezbędne jest użycie czystego kwasu cynamonowego (*tt.* 132,5—133°). Kwas zanieczyszczony daje dużo mniejszą wydajność produktu (nawet poniżej 60%).

4. Należy wystrzegać się dodania zbyt wielkiej ilości roztworu wodorotlenku sodowego do cieczy anodowej w czasie redukcji. Powoduje to wytworzenie się gęstego szlamu, który trudno usunąć.

Podczas reakcji, na 1 mol kwasu siarkowego na anodzie, powstają 2 mole wodorotlenku sodowego na katodzie.

5. Natężenie prądu ulega wahaniom, w szczególności gdy ciecz anodowa jest zbyt rozcieńczona lub zbyt kwaśna. Najbardziej celowe jest używanie prądu o natężeniu ok. 1,75 A.

6. Do całkowitej redukcji potrzeba ok. 20 amperogodzin. Reakcja jest zakończona wówczas, gdy z próbki cieczy katodowej wydziela się po zakwaszeniu jedynie olej, nie zaś ciało stałe.

7. Reakcja zachodzi dobrze w temperaturze umiarkowanej. Gdy ciecz nadmiernie się ogrzewa, należy zmniejszyć prąd bądź chłodzić elektrolizer wodą.

Metody otrzymywania

Kwas hydrocynamonowy otrzymuje się przez elektrolityczną redukcję kwasu cynamonowego na katodzie rtęciowej [Marie, Compt. rend. **136,** 1331 (1903)] lub na katodzie ołowianej [Norris, Cummings, Ind. Eng. Chem. **17**, 305 (1925)] albo przez redukcję amalgamowanym cynkiem i kwasem solnym [Mitchell, Reid, J. Am. Chem. Soc. **53,** 325 (1931); Clemmensen, Ber. **46,** 1837 (1913); **47,** 681 (1914)], jak również przez redukcję na katalizatorze z czerni palladowej [Akabori, Suzuki, Chem. Zentr. **1929,** II, 2033], oraz z chlorku β-fenyloetylowego i cyjanku potasowego [Fittig, Kiesow, Ann. **156**, 249 (1870)].

197. HYDROCHINON

Opracował M. Dziankowski

$$p\text{-}O : C_6H_4 : O + SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow p\text{-}HO \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2SO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Benzochinon (patrz 257)	10,8 g	Kolby stożkowe	500 ml, 250 ml
Dwutlenek siarki z butli		Zestaw do pochłaniania SO_2	
Podsiarczyn sodowy		Rozdzielacz	500 ml
Eter			
Węgiel aktywny			

W kolbie stożkowej poj. 500 ml zamkniętej korkiem, przez który przeprowadzono rurkę wlotową do wprowadzania dwutlenku siarki, dochodzącą do dna kolby, i rurkę wylotową połączoną z urządzeniem do pochłaniania SO_2, umieszcza się 10,8 g (0,1 mola) p-benzochinonu i dodaje 250 ml wody. Do zawiesiny benzochinonu w wodzie wprowadza się dwutlenek siarki. Roztwór początkowo brunatnieje, ponieważ chinon ulega redukcji i powstaje chinhydron, następnie odbarwia się wskutek redukcji chinhydronu do hydrochinonu. Otrzymany roztwór jest żółtawy; aby go odbarwić, ogrzewa się go prawie do wrzenia z węglem aktywnym i natychmiast sączy do kolby, w której znajduje się trochę podsiarczynu sodowego. Przesącz jak najszybciej należy ochłodzić. Roztwór ekstrahuje się trzy-

krotnie po 50 ml eteru, ekstrakt suszy bezw. siarczanem sodowym, sączy do kolby stożkowej poj. 250 ml i oddestylowuje eter z łaźni wodnej. W kolbie pozostają prawie bezbarwne kryształy hydrochinonu.

Wydajność: ok. 10 g hydrochinonu (ok. 90% wyd. teor.).

Otrzymany związek można przekrystalizować z trzykrotnej ilości gorącej wody nasyconej dwutlenkiem siarki. Otrzymuje się hydrochinon w postaci zupełnie bezbarwnych igiełek; *tt.* 170°. Wydajność krystalizacji ok. 80%.

Metody otrzymywania

Hydrochinon można otrzymać przez redukcję benzochinonu dwutlenkiem siarki [Wöhler, Ann. **51,** 151 (1844)], przez ogrzewanie p-fenylenodwuaminy z 10-proc. H_2SO_4 w temp. 180° [J. Meyer, Ber. **30**, 2569 (1897)], przez działanie nadtlenku wodoru na benzen wobec siarczanu żelazowego [Cross, Bevan, Heiberg, Ber. **33,** 2017 (1900)] przez redukcję benzochinonu podsiarczynem sodowym [Grandmougin, Ber. **39**, 3563 (1906)] oraz przez katalityczną redukcję benzochinonu wodorem wobec katalizatora niklowego [Sabatier, Mailhe, Compt. rend. **146,** 457 (1908)].

XXIV B. REDUKCJA WODOREM W OBECNOŚCI KATALIZATORÓW

Opracowali W. Miecznikowska-Stolarczyk i B. Oprządek

Metody chemiczne ustępują obecnie w coraz większym stopniu redukcji katalitycznej. Zaletą jej jest przede wszystkim duża czystość otrzymanego produktu. Zakres stosowalności tej metody obejmuje wszelkie grupy związków organicznych. Poszczególne grupy funkcyjne redukują się z różną łatwością, malejącą w następującej kolejności: wiązania podwójne i grupy nitrowe, grupy karbonylowe, nitrylowe, układy aromatyczne i heterocykliczne, grupy hydroksylowe i wreszcie najbardziej odporne — karboksylowe. Pomimo tego zróżnicowania redukcja selektywna jest zagadnieniem trudnym. Przez dobranie odpowiedniego katalizatora i warunków reakcji w wielu przypadkach udaje się jednak zredukować jedną tylko z obecnych w cząsteczce grup.

Jako katalizatory stosowane są prawie wyłącznie pierwiastki należące do VIII grupy układu okresowego: żelazowce i platynowce. W praktyce laboratoryjnej największe znaczenie jako katalizatory mają nikiel, platyna i pallad. W ostatnich czasach wprowadzone zostały katalizatory złożone z mieszanych tlenków chromu i niektórych innych metali (miedź, cynk).

Skład i stopień rozdrobnienia katalizatora mają wielki wpływ na jego aktywność. Obecność substancji obcych może aktywność tę zwiększać, lecz częściej hamuje działanie katalizatora lub znosi je całkowicie. Szkodliwy wpływ wywierają prawie wszystkie pierwiastki V, VI i VII grupy układu okresowego, zwłaszcza chlorowce i siarka, które zarówno w postaci wolnej, jak i związane zatruwają katalizator. Zwiększenie aktywności uzyskuje się przede wszystkim przez osadzanie katalizatorów na substancjach obojętnych, tzw. nośnikach (azbest, pumeks, węgiel aktywny, ziemia okrzemkowa, siarczan barowy itp., metale: magnez, nikiel, kobalt). Nośniki nie tylko zwiększają powierzchnię katalizatora, lecz wpływają niekiedy dodatnio na proces dzięki pochłanianiu trucizn. Podobnie działają niektóre związki dodawane w małych ilościach, zwane aktywatorami. Dodatni wpływ ma niekiedy niewielka ilość tlenu.

Substancja redukowana, katalizator i wodór muszą być całkowicie uwolnione od związków trujących. W pewnych przypadkach działaniu trucizn można przeciwdziałać przez dodanie większej ilości katalizatora.

Wodór stosowany do redukcji należy poddać oczyszczaniu. Wodór z butli wystarczy przepuścić nad rozżarzoną miedzią w celu usunięcia

tlenu i osuszyć wodorotlenkiem potasowym. Wodór otrzymany z cynku i kwasu solnego należy przed tym przepłukać roztworami nadmanganianu potasowego, wodorotlenku potasowego i kwasu siarkowego.

Nikiel stosuje się jako katalizator w metodzie Sabatiera i Senderensa. Redukcję prowadzi się w fazie gazowej przepuszczając mieszaninę wodoru i pary substancji redukowanej nad katalizatorem umieszczonym w rurze do spalań, którą ogrzewa się do odpowiedniej temperatury. Katalizator otrzymuje się przez wytrącenie tlenku z azotanu niklu i redukcję wodorem w wysokiej temperaturze.

30 g azotanu niklu i 6 g glikozy rozpuszczone w małej ilości wody wkrapla się do tygla kwarcowego, ogrzanego do czerwonego żaru. Otrzymany tlenek niklu redukuje się w strumieniu wodoru w temp. 290° [Windaus, Ber. **49**, 1724 (1916)].

Częściej stosuje się nikiel osadzony na azbeście, pumeksie lub krzemionce. 58 g sześciowodnego azotanu niklu rozpuszcza się w 80 ml wody i rozciera w moździerzu z 50 g ziemi okrzemkowej, wytrawionej uprzednio kwasem solnym. Po uzyskaniu jednorodnej mieszaniny dodaje się ją powoli do roztworu 34 g jednowodnego węglanu amonowego w 200 ml wody. Osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temp. 110°. Redukcję tlenku najlepiej przeprowadzać tuż przed użyciem [Covert, Connor, Adkins, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1651 (1932)]. Stosując azbest lub pumeks jako nośnik, wysyca się je roztworem azotanu niklu, suszy, przez prażenie przeprowadza azotan w tlenek i redukuje się bezpośrednio w rurze, w której następnie prowadzi się uwodornianie związku organicznego. Zawartość niklu w tych katalizatorach wynosi 20—40%.

Aktywność katalizatora niklowego zależy od temperatury, w której został przygotowany. Nikiel otrzymywany przez redukcję w niskich temperaturach (250—300°) jest bardziej aktywny, lecz wówczas redukcja trwa długo i często nie zachodzi całkowicie. W miarę wzrastania temperatury redukcji otrzymuje się katalizatory mniej aktywne, w temperaturze wyższej niż 450° nikiel traci prawie zupełnie własności katalityczne. Optymalna temperatura wynosi 300—320°. Jedynie tlenek niklu osadzony na nośnikach można redukować w wysokich temperaturach. Prowadzenie redukcji pod ciśnieniem pozwala na obniżenie temperatury. Bardzo aktywny nikiel, zwłaszcza do redukcji pod wysokim ciśnieniem, otrzymuje się przez termiczny rozkład (w temp. 260°) mrówczanu niklu w oleju parafinowym w atmosferze dwutlenku węgla lub wodoru [Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, 1948, 155].

Zaletą katalizatorów niklowych jest długotrwałość ich działania. W nieobecności trucizn mogą one pracować wiele dni i przy dużych ilościach substancji. Można je aktywować przez dodanie śladów metali

szlachetnych, krzemianów alkalicznych, tlenków glinu i magnezu oraz węglanu sodowego.

Metoda Sabatiera i Senderensa nadaje się przede wszystkim do redukcji wiązań podwójnych (w temp. 180—200°) oraz aldehydów i ketonów do alkoholi (w temp. 100—150°). W wyższej temperaturze (do 250—270°) grupy hydroksylowe w momencie powstawania mogą być zastąpione wodorem. Istniejące już przedtem grupy alkoholowe redukcji nie ulegają. Również chlorowce wymieniają się na wodór — najłatwiej chlor, pozostałe trudniej. Metoda ta umożliwiła uwodornienie układów aromatycznych, czego przed jej odkryciem nie potrafiono dokonać. W laboratoriach metoda ta została wyparta przez zastosowanie metali szlachetnych jako katalizatorów, które dają dobre wyniki w łagodniejszych warunkach i pozwalają na przeprowadzanie redukcji w fazie ciekłej.

Platynę i pallad stosuje się w postaci bardzo rozdrobnionej, tzw. czerni, albo osadzone na węglu — pallad również na siarczanie baru.

Czerń platynową otrzymuje się w następujący sposób. Do mieszaniny 80 ml roztworu kwasu chloroplatynowego zawierającego 20 g platyny i mały nadmiar kwasu solnego oraz 150 ml 33-proc. formaliny oziębionej do temp. —10° wkrapla się silnie mieszając 420 g 50-proc. roztworu wodorotlenku potasowego. Temperatura nie powinna przekroczyć 6°. Następnie ogrzewa się w ciągu 0,5 godz. w temp. 55—60°. Wydzieloną platynę przemywa się przez dekantację do usunięcia jonów Cl' i OH'. Odsącza się ją w ten sposób, aby cały osad był stale pokryty wodą. Szybko odciska się w bibule i umieszcza w eksykatorze, z którego wypompowuje się powietrze. Przed otwarciem eksykatora napełnia się go dwutlenkiem węgla i katalizator przechowuje się stale w atmosferze dwutlenku węgla [Willstätter, Waldschmidt-Leitz, Ber. **54**, 113 (1921)]. Czerń platynową otrzymuje się częściej z tlenku platyny, który łatwiej jest przechowywać. Redukuje się go wodorem tuż przed użyciem w tym samym naczyniu, w którym następnie prowadzi się redukcję związku organicznego, a często od razu w obecności substancji redukowanej.

Sposób otrzymywania tlenku platyny [Adams i inni, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1397 (1922); **45**, 1071, 2171 (1923); **46**, 1675 (1924)]: roztwór 2,1 g kwasu chloroplatynowego (ok. 1 g platyny) w 5 ml wody zadaje się 20 g azotanu sodowego i ogrzewa ostrożnie w tyglu porcelanowym lub w zlewce z dobrego szkła, stale mieszając bagietką. Po odparowaniu wody podnosi się temperaturę, przy czym masa topi się, wydzielają się brunatne tlenki azotu i stopniowo wypada tlenek platyny.

W ciągu ok. 20 min. ogrzewania za pomocą silnego palnika osiąga się temp. 500—550°, w której utrzymuje się mieszaninę przez 30 min. Po oziębieniu przemywa się 3—4 razy wodą przez dekantację, następnie na sączku — dopóki przesącz wykazuje obecność azotanów. Po wysusze-

niu w eksykatorze tlenek ma zabarwienie brunatne. Małe ilości platyny, pozostające w przesączach, na sączku i na ścianach naczynia jak również zużyty katalizator regeneruje się przez rozpuszczenie w wodzie królewskiej i odparowanie do suchości. Otrzymany kwas chloroplatynowy najłatwiej oczyszcza się przez strącenie soli amonowej. Ażeby uniknąć przejścia powrotnego do kwasu, sól tę można wprost stapiać z 10-krotną ilością azotanu sodowego. Po uzyskaniu temp. 500° utrzymuje się ją w granicach 500—520° w ciągu 0,5 godz., a następnie wydziela tlenek platyny jak poprzednio, otrzymując około połowy masy użytego chloroplatynianu amonowego [Bruce, J. Am. Chem. Soc. **58**, 687 (1936)]. W obu sposobach bardzo ważne jest utrzymanie temperatury w podanych wyżej granicach, gdyż w przeciwnym razie zmniejsza się zarówno wydajność jak i aktywność katalizatora. Temperatura wpływa jednocześnie na czas trwania redukcji tlenku do czerni platynowej; zbyt niska temperatura powoduje powstawanie roztworów koloidalnych podczas przemywania. Zamiast azotanu sodowego można stosować azotan potasowy.

W analogiczny sposób otrzymuje się czerń palladową [Willstätter, Waldschmidt-Leitz, l. c.] oraz tlenek palladu [Shriner, Adams, J. Am. Chem. Soc. **46**, 1683 (1924)].

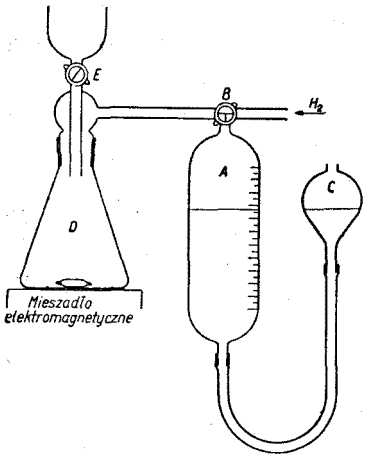
Platynę i pallad stosowano również w postaci roztworów koloidalnych [Paal, Ber. **35**, 2197 (1902); Skita, Ber. **44**, 2863 (1911); Skita, Keil, Ber. **65**, 424 (1932)]; obecnie katalizatory te nie mają znaczenia w praktyce.

W mniejszym stopniu straciły znaczenie katalizatory osadzone na węglu aktywnym. W przypadku platyny otrzymuje się taki katalizator w sposób następujący: węgiel aktywny zarabia się małą ilością wody, dodaje roztwór kwasu chloroplatynowego w ilości odpowiadającej żądanej zawartości platyny w katalizatorze i w ciągu kilku godzin miesza w temp. 50°. Po ostygnięciu alkalizuje się stęż. roztworem węglanu sodowego i wkrapla hydrazynę do chwili stwierdzenia jej nadmiaru za pomocą nadmanganianu potasowego. Ponownie miesza się przez kilka godzin w temp. 50°, wymywa chlorki i jony OH', odciska w bibule i suszy nad chlorkiem wapniowym pod zmniejszonym ciśnieniem [Kaffer, Ber. **57**, 1263 (1924)].

Pallad osadza się na węglu analogicznie w atmosferze wodoru stosując rozc. roztwór chlorku palladawego [Mannich, Thiele, Arch. Pharm. **253**, 183 (1915); Mayer, Stamm, Ber. **56**, 1426 (1923)].

Redukcję wobec powyższych katalizatorów, zależnie od własności związków, prowadzi się w różnych warunkach temperatury i ciśnienia, Ilości używanego katalizatora wahają się w bardzo szerokich granicach: od ułamka procentu do kilkunastu procent masy substancji redukowanej. Ze względu na znaczną aktywność katalizatorów zwykle konieczne jest odmierzanie ilości zużytego wodoru i przerywanie redukcji po pochło-

nięciu ilości obliczonej w celu uniknięcia dalszej redukcji produktu. Pomiar ilości wodoru odbywa się dwoma sposobami: pod ciśnieniem atmosferycznym — objętościowo, pod ciśnieniem zwiększonym — na podstawie zmian ciśnienia w aparaturze. Zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku konieczna jest specjalna aparatura umożliwiająca energiczne mieszanie.



Rys. 174.

Typową aparaturę do redukcji pod ciśnieniem normalnym przedstawia rys. 174 [Tucker, J. Chem. Ed. **27**, 489 (1950)].

Biureta gazowa *A* połączona jest przez kran trójdrożny *B* z reaktorem *D* i źródłem wodoru. Za pomocą odpowiedniego manipulowania kranem *B* i wypełnionym wodą naczyniem poziomowym *C* napełnia się biuretę wodorem lub przeprowadza go do reaktora. Przed rozpoczęciem redukcji wszystkie części aparatury przemywa się starannie w celu usunięcia trucizn. W reaktorze umieszcza się katalizator, przymocowuje nasadkę z wkraplaczem *E* i wlewa substancję redukowaną lub jej roztwór. Powietrze wypiera się wodorem i po uruchomieniu mieszadła (np. elektromagnetycznego) doprowadza się wodór przez biuretę do chwili zużycia obliczonej jego ilości. Ilość tę w danych warunkach ciśnienia i temperatury oblicza się ze wzoru:

$$V = nV_0 \frac{760\ T}{273\ (b-p)}$$

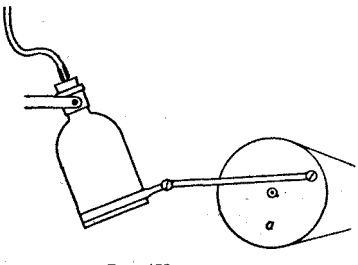
w którym n oznacza liczbę moli wodoru potrzebnego do redukcji, V_0 — objętość 1 mola wodoru w warunkach normalnych (22,4 l), T — temperaturę absolutną, b — ciśnienie atmosferyczne, p — prężność pary wodnej w danej temperaturze.

Jeżeli katalizatora używa się w postaci tlenku, to zawiesinę jego w rozpuszczalniku poddaje się redukcji w tym samym naczyniu, a dopiero po otrzymaniu czerni dodaje związek organiczny z wkraplacza i postępuje jak wyżej.

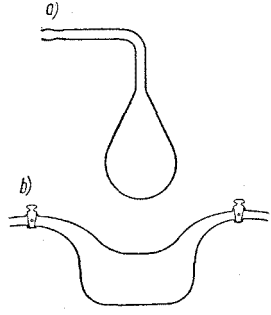
Redukcję tlenków lub wodorotlenków prowadzi się pod cieczą ochronną, ponieważ z suchym wodorem rozgrzewają się one silnie i przy wypieraniu powietrza wodorem może nastąpić eksplozja gazu piorunującego. Powietrze można usunąć za pomocą pompy przed wprowadzeniem wodoru.

Jako rozpuszczalnik stosuje się najczęściej alkohol etylowy. Może on być zastąpiony lod. kwasem octowym lub octanem etylu.

Dotychczas zamiast mieszadła elektromagnetycznego częściej jest używane urządzenie do wstrząsania, które zapewnia cokolwiek lepszy kontakt katalizatora z wodorem. Stałe doprowadzanie wodoru umożliwia urządzenie przedstawione na rys. 175.



Rys. 175.



Rys. 176.

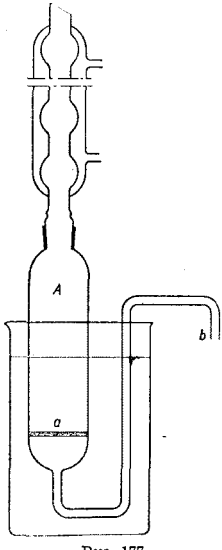
Koło *a* obracając się porusza stale naczynie, którego szyja wykonuje niewielkie tylko wahania. Zmiany jej położenia usuwa się całkowicie używając naczyń o kształcie podanym na rys. 176 *a* i *b*. Skuteczność wstrząsania zależy od szybkości obrotów koła. Podczas wstrząsania naczynie można ogrzewać za pomocą palnika lub płaszcza do przepuszczania wody lub pary. Możliwe jest ogrzewanie za pomocą uzwojenia grzejnego nawiniętego na reaktor. To samo urządzenie może być wykorzystane do redukcji pod ciśnieniem kilku atmosfer w naczyniu o odpowiedniej wytrzymałości. Biuretę zastępuje wówczas zbiornik zaopatrzony w manometr. Do redukcji pod dużym ciśnieniem stosuje się autoklawy.

Po redukcji, przed wprowadzeniem powietrza, wypompowuje się z reaktora wodór. Katalizator odsącza się, a produkt reakcji wydziela zwykle przez odparowanie rozpuszczalnika.

Jeżeli nie istnieje obawa dalszej redukcji produktu, pomiar ilości wodoru staje się zbyteczny i aparaturę można uprościć. W razie redukcji

bardzo małych ilości substancji dogodnie jest używać przyrządu Wilkinsona i Ferry'ego (rys. 177) [The School Science Review, **32**, 220 (1951)].

W naczyniu *A* z płytką z porowatego szkła *a* umieszcza się katalizator i substancję redukowaną, wodór doprowadza się przez rurkę *b*. Całość można ogrzewać w szerokiej zlewce z wodą. Po redukcji ciecz wydmuchuje się przez rurkę *b*, katalizator przemywa w ten sam sposób rozpuszczalnikiem.



Rys. 177.

Katalizatory z metali szlachetnych można niekiedy stosować parokrotnie, jeżeli przed ponownym użyciem podda się je reaktywacji przez działanie powietrza lub tlenu. Podobnie postępuje się, jeżeli w czasie redukcji zachodzi zahamowanie ich działania.

Zakres stosowania katalizatorów platynowych i palladowych jest bardzo szeroki. Bardzo łatwo zachodzi redukcja wiązań nienasyconych, które można uwodornić nie naruszając innych grup, z wyjątkiem nitrowej i nitrozowej. W przeciwieństwie do wodoru in statu nascendi wodór cząsteczkowy łatwiej przyłącza się do wiązań podwójnych izolowanych niż do sprzężonych. Prawie równie łatwo grupy karbonylowe przechodzą w alkoholowe. W przypadku redukcji aldehydów korzystnie działa dodatek soli żelazowych. Alkohole, podobnie jak układy aromatyczne, wymagają ostrzejszych warunków redukcji. W przypadku związków zawierających różne grupy ulegające redukcji udaje się czasem przeprowadzić reakcję w jednym kierunku przez dobranie rozpuszczalnika, środowiska reakcji lub przez dodatek pewnych soli, najczęściej żelazowych.

Metale szlachetne można zastąpić w wielu przypadkach specjalnym katalizatorem niklowym, tzw. niklem Raneya. Aktywność jego i zakres stosowania jak również selektywność działania nie wykazują zasadniczych różnic w stosunku do porzednich. Sposób wykonania redukcji jest analogiczny. Zaletą jego jest niższa cena i nieskomplikowany sposób przyrządzenia.

Sproszkowany stop glinu z niklem (30—50% niklu) rozpuszcza się w czterokrotnej ilości 25-proc. wodorotlenku sodowego chłodząc mieszaninę z zewnątrz i mieszając silnie, następnie ogrzewa się do temp. 90—100°, aż ustanie wydzielanie się wodoru. Po opadnięciu niklu prze-

mywa się go przez dekantację, najpierw roztworem wodorotlenku sodowego, następnie wodą do całkowitego usunięcia jonów OH' i wreszcie alkoholem [Paul, Hilly, Bull. soc. chim. [5] **6**, 1393 (1939)]. Podczas przemywania nikiel powinien być stale przykryty cieczą. Przechowuje się go pod alkoholem, ponieważ suchy zapala się na powietrzu. Z tego powodu nie można go ważyć, lecz odmierza się odpowiednią ilość zawiesiny o określonej zawartości katalizatora w jednostce objętości. Do tego celu może służyć probówka miarowa połączona rurką gumową z flaszką, w której przechowuje się katalizator [Tucker, l. c.)]. Przelewa się szybko silnie wstrząśniętą zawiesinę do probówki i odmierza się ilość mieszaniny o zawartości niklu bardzo zbliżonej do zawartości obliczonej.

Sposób otrzymywania stopu nie wpływa na jakość katalizatora [Ruggli, Helv. Chim. Acta, **22**, 478 (1939); Faucounau, Bull. soc. chim. [5] **4**, 63 (1937)]. W katalizatorze pozostają ślady glinu i NaOH; usunięcie ich jest bardzo trudne. Wpływają one jednak dodatnio na aktywność katalizatora, którą można jeszcze zwiększyć przez przemywanie w atmosferze wodoru. Aktywność wzrasta także wskutek dodatku małej ilości platyny.

Nikiel Raneya zawiera zawsze pewną ilość wodoru, która w świeżo otrzymanym katalizatorze odpowiada w przybliżeniu składowi Ni_2H. Z tego powodu ilość wodoru zużywanego podczas redukcji jest z reguły cokolwiek mniejsza od teoretycznej.

Najnowszym typem katalizatorów do redukcji są mieszane tlenki metali nieszlachetnych, np. tlenki chromu i miedzi, chromu i cynku. Działają one wyłącznie pod dużym ciśnieniem i w wysokiej temperaturze.

Katalizator $CuO—Cr_2O_3$ otrzymuje się przez rozpuszczenie 261 g trójwodnego azotanu miedziowego i 31,3 g azotanu barowego w wodzie, doprowadzenie objętości do 900 ml, ogrzanie do temp. 80° i wlanie do 720 ml roztworu wodnego 151,2 g dwuchromianu amonowego i 150 ml 28-proc. roztworu amoniaku. Osad odsącza się, suszy w temp. 75—80°; po sproszkowaniu dzieli się na trzy porcje i rozkłada przez ogrzewanie w parownicy porcelanowej mieszając. Po zapoczątkowaniu rozkładu palnik odstawia się kontynuując mieszanie. Wydzielają się duże ilości gazów, masa czernieje. Po dokładnym wymieszaniu masę oziębia się, łączy wszystkie trzy porcje, wytrawia 600 ml 10-proc. kwasu octowego, odsącza i przemywa 6 porcjami po 100 ml wody. Suszy się w temp. 115° i proszkuje. Otrzymuje się ok. 150 g katalizatora [Connor, Folkers, Adkins, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1138 (1932)].

Azotan barowy jest trudno rozpuszczalny i lepiej najpierw rozpuścić go w wodzie, a potem dodawać azotan miedziowy. Dodatek azotanu barowego zapobiega zredukowaniu katalizatora przez wodór(ze zmianą barwy na czerwoną), co powoduje utratę własności katalitycznych. Katalizator nie

jest wrażliwy na działanie powietrza i wilgoci; większe ilości wody powodują jego przejście w stan koloidalny.

W ten sam sposób otrzymuje się katalizator cynkowo-chromowy.

Redukcję przeprowadza się wyłącznie w wysokociśnieniowych autoklawach. Jako rozpuszczalniki stosuje się alkohol etylowy, dioksan i metylocykloheksan.

Katalizatory tego rodzaju są bardziej aktywne w stosunku do grup zawierających tlen niż w stosunku do wiązań nienasyconych; pierścienie aromatycznych nie redukują. Aldehydy i ketony pod ciśnieniem 100 at w temp. 125—150° redukują się do alkoholi nie dając produktów ubocznych, co daje tym katalizatorom w pewnych przypadkach przewagę nad innymi. Stosuje się je specjalnie do redukcji kwasów karboksylowych, ich estrów oraz amidów, dla których inne katalizatory nie dają dobrych wyników. Redukcję kwasów i estrów przeprowadza się pod ciśnieniem 200—300 at w temp. 200—250°. Alkohole pierwszorzędowe otrzymuje się z dobrą wydajnością, dzięki czemu sposób ten może konkurować z metodą Bouveault i Blanca. Amidy w jeszcze wyższej temperaturze (250—265°) przechodzą w aminy, przy czym konieczna jest duża ilość katalizatora (15% ilości wagowej amidu).

Spośród licznych modyfikacji redukcji katalitycznej jako bardzo specyficzna wyróżnia się metoda Rosenmunda, stosowana do otrzymywania aldehydów z chlorków kwasowych [Ber. **51**, 585 (1918)]. Jako katalizatora używa się palladu osadzonego na siarczanie barowym. Przyrządza się go w sposób następujący:

20 g świeżo wytrąconego na gorąco siarczanu barowego zawiesza się w 400 ml gorącej wody, dodaje roztwór 1,7 g chlorku palladawego w 50 ml wody oraz 1 g 40-proc. formaliny i po słabym zalkalizowaniu wodorotlenkiem sodowym ogrzewa się do wrzenia, aż ciecz stanie się klarowna i bezbarwna. Po odsączeniu osad przemywa się gorącą wodą do odczynu obojętnego i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem nad wodorotlenkiem potasowym [Schmidt, Ber. **52**, 409 (1919)]. W większości przypadków katalizator ten jest zbyt aktywny i działanie jego osłabia się przez dodatek substancji zatruwających. Najlepsze wyniki uzyskuje się traktując katalizator roztworem otrzymanym przez 5-godz. ogrzewanie 1 g siarki z 6 g chinoliny i rozcieńczenie mieszaniny 70 ml czystego ksylenu. W celu osłabienia aktywności używa się 0.1 ml tego roztworu na 1 g katalizatora. Do tego samego celu można użyć także tiomocznika [Weygand, Meusel, Ber. **76**, 503 (1943)].

Redukcja polega na szybkim przepuszczaniu wodoru przez ogrzaną do temp. 140—150° mieszaninę chlorku kwasowego, ksylenu, katalizatora i substancji zatruwającej. Mieszaninę należy energicznie mieszać, utrzymywać w stanie ciągłego wrzenia, które ułatwia usuwanie powstającego

chlorowodoru wpływającego szkodliwie na przebieg redukcji. Czas trwania reakcji w tych warunkach wynosi kilka godzin. Jeżeli wykonywa się ją bez mieszadła, całkowita redukcja wymaga od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin. Temperatura oddziaływa również w znacznym stopniu na szybkość oraz wydajność reakcji [Rosenmund, l. c.]. Jako rozpuszczalniki stosuje się homologi benzenu. Lepiej jest używać rozpuszczalnika nie oczyszczanego, musi on być jednak całkowicie suchy, gdyż woda powoduje hydrolizę chlorku oraz zniszczenie aktywności katalizatora. Ilość rozpuszczalnika powinna być 3—5-krotna w stosunku do ilości użytego chlorku. Większe rozcieńczenie przedłuża tylko czas redukcji.

Zakończenie redukcji można stwierdzić za pomocą kropli roztworu amoniaku umieszczonej na bagietce u wylotu chłodnicy (brak chlorowodoru). Szybkość redukcji można kontrolować odprowadzając chlorowodór do naczynia z wodą z dodatkiem fenoloftaleiny i zobojętniając go stopniowo mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego. Pod koniec redukcji szybkość wydzielania się chlorowodoru gwałtownie się zmniejsza.

Gdy ustanie wywiązywanie się chlorowodoru, przerywa się dopływ wodoru, odsącza katalizator a rozpuszczalnik oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Katalizatora można używać kilkakrotnie. Pallad można zregenerować przez wyprażenie i rozpuszczenie w wodzie królewskiej.

Powyższy sposób prowadzi wyłącznie do usunięcia chloru z grupy COCl. Chlorowce podstawione w pierścieniu nie ulegają wymianie, nie redukują się również grupy nitrowe [Rosenmund, Zetsche, Ber. **54**, 425 (1921)]. Chlorowce w pierścieniu usuwane są łatwo, jeżeli używa się katalizatora o nie zmniejszonej sztucznie aktywności.

198. ω-BENZYLOACETOFENON

Opracował J. Woliński

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2(Pd) \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Odczynniki		Aparatura	
Benzylidenoacetofenon (patrz **232**)	20,8 g	Aparat do redukcji katalitycznej (pod ciśnieniem zwykłym)	
Octan etylu	130 g	Lejek sitowy	
Etanol	25 g	Kolba ssawkowa	250 ml
Węgiel (zawierający 5% palladu)	1 g	Chłodnica zwrotna	
		Kolby stożkowe	

W naczyniu do uwodorniania umieszcza się 1 g węgla zawierającego 5% palladu, następnie wlewa, ostrożnie przez lejek, roztwór 20,8 g (0,1 mola) benzylidenoacetofenonu w 120 g suchego, czystego, świeżo przedestylowanego octanu etylu.

Z aparatury usuwa się dokładnie powietrze, przemywa ją wodorem, następnie wypełnia wodorem, po czym włącza się silnik uruchamiający wstrząsanie.

Obliczona ilość wodoru (0,1 mola) zostaje pochłonięta w ciągu 30—45 min. zależnie od temperatury otoczenia. Po pochłonięciu obliczonej objętości wodoru katalizator odsącza się, przemywa dwiema (po 5 g) porcjami octanu etylu. Przesącz odparowuje się do suchości. Pozostałość krystalizuje się z ok. 25 g etanolu.

Otrzymuje się bezbarwne blaszki o *tt.* 72—73°.

Wydajność: 20—21 g (95—99% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Benzyloacetofenon można otrzymać przez katalityczną redukcję benzylidenoacetofenonu w obecności palladu [F. Straus, H. Grindel, Ann. **439**, 294 (1924)] lub w obecności platyny [Org. Synth. Coll. Vol. I, 101 (1946)], a także przez redukcję cynkiem i kwasem octowym [W. Schneidewind, Ber. **21**, 1325 (1888) lub wreszcie przez utlenienie fenylo-β-fenyloetylokarbinolu [E. Bauer, Compt. rend **154**, 1094 (1912)].

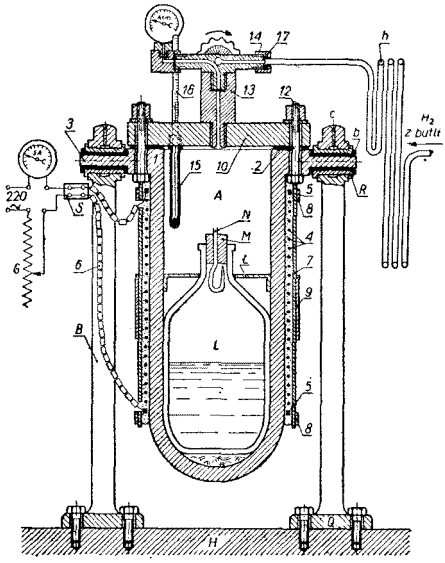
XXIV C. REDUKCJA KATALITYCZNA WODOREM POD CIŚNIENIEM

Opracował J. Supniewski

Aparat do redukcji katalitycznej wodorem pod wysokim ciśnieniem składa się: z autoklawu wysokociśnieniowego ogrzewanego prądem elektrycznym, butli stalowej ze sprężonym wodorem, przewodów miedzianych lub stalowych doprowadzających wodór do autoklawu i urządzenia służącego do wstrząsania autoklawu.

OPIS AUTOKLAWU

Do redukcji katalitycznej pod ciśnieniem do 120 at używany jest autoklaw (rys. 178) wytoczony ze szlachetnej stali, najlepiej ze stali kwasoodpornej. Autoklaw wykonany ze stali rdzewnej powinien być wewnątrz grubo pomiedziowany i poniklowany, aby chronić go od rdzewienia.



Rys. 178.

Autoklaw *A* składa się z cylindrycznego korpusu zakończonego półkulą o szerokości 11,5 cm, wysokości 24 cm i średnicy wewnętrznej 9,5 cm. W kryzie autoklawu *1* o grubości 2 cm i średnicy 16 cm, sporządzonej z tej samej stali, znajduje się 6 otworów o średnicy 1,6 cm, służących do założenia śrub zamykających pokrywę. Wokół otworu wewnętrznego kryzy nacięte są koncentrycznie w odstępach 3 mm trzy koliste rowki (głębokie na 1 mm) ułatwiające uszczelnienie ołowiem *2* przykrywy na autoklawie. W ścianach bocznych kryzy naprzeciw siebie znaj-

dują się dwie osie stalowe 3 długości 4,5 cm o przekroju 1,5 cm, służące do zawieszania autoklawu w panewkach brązowych *b*, w których kołysze się autoklaw. Autoklaw taki można również wykonać z małej butli stalowej (do aparatów tlenowych Dregera) obcinając jej dolną część i wwalcowując ją w kryzę wykonaną z płyty stalowej z tego samego gatunku stali.

Autoklaw ogrzewany jest elektrycznie. Korpus autoklawu pokrywa się z zewnątrz warstwą izolacyjną (najlepiej warstwą miki), a w razie jej braku — warstwą zwilżonej bibuły azbestowej. Na warstwę tę nawija się taśmę lub taśmy niklowo-chromowe (kantalowe) *4* służące do ogrzewania. Zamiast taśm można również nawijać drut niklowo-chromowy. Do ogrzewania takiego autoklawu wystarczają trzy rozprostowane i rozwalcowane na taśmy spiralki kantalowe używane do kuchenek elektrycznych (o oporn. 150—200 Ω każda).

Końce uzwojeń ogrzewających u dołu i u góry autoklawu przymocowane są do pierścieni z cienkiej blachy miedzianej *5* umocowanych na mice za pomocą ściskających je śrubek i nakrętek. Do pierścieni tych, miękkimi przewodami miedzianymi (linka antenowa) izolowanymi koralikami porcelanowymi *6*, doprowadzany jest prąd elektryczny.

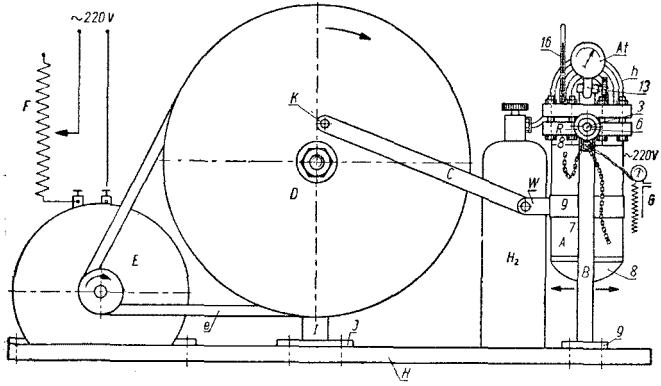
Uzwojenie ogrzewające autoklaw pokryte jest od zewnątrz dość grubą warstwą azbestu, a następnie pokrywą ochronną 7 z blachy aluminiowej o grubości 1—2 mm, zaciskanej na autoklawie dwoma pierścieniami miedzianymi *8* zamykającymi pokrywę u dołu i u góry autoklawu.

W środku pokrywy aluminiowej założony jest pierścień *9* z blachy żelaznej (o szerok. 2 cm i grub. 2 mm) zaciskany śrubą i nakrętką. Do końców (rys. 179; wąsów — W) pierścienia przymocowana jest za pomocą śruby i nakrętki brązowa panewka służąca do umocowania korbowodu C przeznaczonego do wstrząsania autoklawu.

Ogrzewanie autoklawu reguluje się za pomocą transformatora zmiennego albo autotransformatora zmiennego (1000 W). Można użyć również dużej opornicy suwakowej z grubego drutu oporowego (5 A 800 Ω) albo opornicy lampowej z węglówkami *G*. W obwód ogrzewający prądu włącza się dokładny amperomierz wskazujący natężenie prądu (do 5 A). Należy uprzednio wycechować urządzenie ogrzewające autoklaw i sporządzić doświadczalnie tabelę wskazującą, jaką temperaturę osiąga się w autoklawie przy danym natężeniu prądu, wskazywanym przez amperomierz.

Autoklaw zamykany jest przykrywą *10* o średnicy 16 cm i grubości 2 cm, wykonaną z tej samej stali i posiadającą również sześć otworów. Śruby stalowe *12* średnicy 1,5 cm, długości około 8 cm o sześciokątnych główkach wkłada się od dołu przez otwory kryzy i pokrywy autoklawu i po założeniu podkładek stalowych zakręca się je z góry sześciokątnymi nakrętkami stalowymi (wysokość 3—4 cm, średnica 3—4 cm).

W wewnętrznej powierzchni pokrywy wycięte są również trzy koncentryczne koliste rowki o głębokości 1 mm, odpowiadające swym położeniem rowkom w kryzie autoklawu. W tym miejscu między pokrywą a kryzą zakłada się płaski uszczelniający pierścień 2 z twardego ołowiu, grubości 3—4 mm, o średnicy wewnętrznej 9,5 cm i średnicy zewnętrznej 12 cm. Po zaciśnięciu śrub krążek ten uszczelnia autoklaw. Do redukcji w wyższych temperaturach używa się takich samych uszczelek z aluminium lub miękkiej miedzi. Uszczelkę miedzianą po każdym użyciu należy wyprażyć w ogniu, aby ją odhartować.



Rys. 179.

W środku pokrywy autoklawu znajduje się wentyl *13* służący do doprowadzania wodoru do autoklawu. Do tego celu nadają się wentyle iglicowe lub małe wentyle tlenowe z butli aparatów Dregera. Wentyl ten ma z jednej strony gwint *14* służący do połączenia autoklawu za pomocą rurki stalowej z butlą z wodorem, a z drugiej strony połączony jest z manometrem na 120 at wskazującym ciśnienie wewnątrz autoklawu przy zamkniętym wentylu.

W odległości 1—2 cm od wentyla wkręcona jest w pokrywę ślepo zakończona rurka stalowa *15* o średnicy zewnętrznej 10 mm, średnicy wewnętrznej 8 mm, długości 65 mm; rurka ta służy do umieszczania termometru *16*.

Grubość ścian i pokrywy autoklawu obliczona jest na ciśnienie 120—150 at.

Redukcje cieczy można prowadzić bezpośrednio w autoklawie, lepiej

jednak posługiwać się wkładkami z metalu (srebra, niklu) lub wkładkami ceramicznymi wkładanymi do wnętrza autoklawu i przylegającymi do jego ścianek.

Redukcje można też prowadzić w butelkach szklanych umieszczonych wewnątrz autoklawu. W tym celu używa się butelki kompresyjnej Pyrex *L* poj. 250 ml, którą owija się bibułą azbestową i umieszcza na podkładce azbestowej na dnie autoklawu, tak aby była ona unieruchomiona. Na butelkę nakłada się pokrywę metalową *Ł* z otworem na szyję butelki, szczelnie dopasowaną do wnętrza autoklawu. Urządzenie to nie pozwala na przesuwanie się butelki w autoklawie podczas jego wstrząsania. Aby ciecz podczas wytrząsania nie wylewała się z butelki zatyka się ją korkiem *M* (kauczukowym wygotowanym w roztworze wodorotlenku sodowego, igelitowym lub korkiem zwykłym), w którym tkwi rurka szklana *N* w postaci litery U, wyciągnięta w kapilarę. Przez rurkę tę do wnętrza butelki dostaje się wodór; rurka ta nie pozwala również na wypryskiwanie cieczy z butelki podczas wstrząsania.

Można używać również butelek wykonanych z niklu, srebra lub z grubo poniklowanej miedzi.

Wodór doprowadzany jest do autoklawu za pomocą cienkich rurek grubościennych (5—8 mm), wykonanych ze stali elastycznej lub z miedzi (rurki miedziane łatwo pękają po dłuższym użyciu). Rurki te wlutowane są końcami do dławic zaopatrzonych w nakrętki, które za pomocą fibrowych uszczelek łączą je szczelnie z wentylami butli wodorowej i autoklawu. Otwór wentyla autoklawu jest ściśle równoległy do osi autoklawu, a rurka doprowadzająca wodór jest zwinięta w szeroką spiralę *h* o kilku zwojach (średnicy ok. 30 cm), której oś ściśle znajduje się na osi obrotowej autoklawu. Podczas wahania autoklawu spirala ta skręca się i rozkręca oraz nie pozwala na złamanie rurki doprowadzającej wodór.

Po napełnieniu autoklawu wodorem można oczywiście odłączać tę spiralę i wstrząsać autoklaw bez połączenia z butlą wodorową. Na gwint wentyla autoklawu nakłada się również nakrętkę zaopatrzoną w uszczelkę fibrową *17*, za pomocą tego urządzenia połączonego grubościenną rurką kauczukową z pompą próżniową można opróżniać autoklaw z zawartego w nim powietrza.

Do redukcji najczęściej używa się wodoru elektrolitycznego sprężonego do 120—150 at w butlach stalowych. W razie redukcji pod ciśnieniem wyższym, np. 250 at, wodór należy sprężać w autoklawie za pomocą odpowiedniego kompresora.

Urządzenie do wstrząsania autoklawu

Autoklaw zawiesza się za pomocą osi wchodzących w brązowe panewki *b* na dwóch podstawkach *B* wykonanych z rur gazowych o średnicy ok. 3,5 cm (rys. 178).

Podstawki te składają się z kawałków rury wkręconych z jednej strony do płyty żelaznej Q, z drugiej strony do trójników gazowych R, w które z kolei wkręcono dwie panewki brązowe b służące do założenia osi autoklawu. W panewkach tych wywiercone są małe kanały c służące do oliwienia osi. Obie podstawki po założeniu autoklawu przykręca się silnymi śrubami do deski dębowej H grubości 5—6 cm, szerokości 60 cm i długości 110 cm. Wysokość podstawy od deski do osi autoklawu wynosi ok. 31 cm, odstęp ich — 26 cm. Jedna z tych podstawek posiada łącznik porcelanowy S przymocowany do niej paskiem blachy, który służy do łączenia końcówek drutów doprowadzających prąd elektryczny.

Do wstrząsania autoklawu zawieszonego na podpórkach B służy (rys. 179) korbowód C (pręt żelazny grubości 5 mm, długości 58 cm i szerokości 3 cm). Pręt ten ma na końcach otwory, przez które przechodzą brązowe panewki żelaznego pierścienia 9 autoklawu oraz koła D. Koło żelazne (duże kółko od sygnałów kolejowych o średnicy 32 cm) *ma rowek do paska klinowego. W środek koła wbita jest panewka* brązowa, przez którą przechodzi stalowa oś I podstawki koła; na osi tej zaopatrzonej w nakrętkę i dwie podkładki obraca się koło.

Podstawka do koła I wysokości ok. 21 cm wykonana jest z rury gazowej średnicy 3,5 cm. Na jeden koniec rury nakręcona jest fajka gazowa, w którą wkręcono stalową oś koła, z drugiej zaś strony nakręcona jest flansza żelazna J (średnicy 8—10 cm) za pomocą której podstawkę przymocowuje się mocnymi śrubami do deski w odległości około 43 cm od środka podstawek B służących do zawieszenia autoklawu.

W kole D w odległości około 4 cm od środka znajduje się otwór, przez który wprowadzona jest śruba żelazna K. Na śrubę tę nakłada się panewkę brązową zaopatrzoną w podkładki stalowe. Na panewkę nakłada się otwór korbowodu K i po założeniu podkładek zamyka połączenie za pomocą nakrętki i przeciwnakrętki. Kołysanie się autoklawu w jedną i drugą stronę wywołane jest obrotem koła D napędzanego silnikiem kolektorowym E (0,122 KW, 4500 obr/min) za pomocą paska klinowego e. W obwód silnika włączona jest opornica suwakowa (1600 Ω 1,5 A) F pozwalająca na dokładną regulację obrotów silnika i na regulację częstotliwości wstrząsań autoklawu.

KALIBROWANIE AUTOKLAWU

W celu kalibrowania autoklawu umieszcza się w nim naczynie (butelkę, wkładkę), w którym przeprowadza się redukcję; w naczyniu znajduje się ciecz odpowiadająca objętości roztworu, który ma być użyty do redukcji. Autoklaw zamyka się i napełnia wodorem pod maksymalnym ciśnieniem (np. 150 at). Następnie za pomocą nakrętki i rurki kauczukowej łączy się wentyl autoklawu z wodnym gazomierzem zegarowym (tarcza 1—3 litrów). Wentyl autoklawu otwiera się i wolno wpuszcza przez gazomierz wodór; notuje się uchodzącą z autoklawu ilość wodoru (w ml) określaną każdorazowo przy obniżeniu się ciśnienia o jedną podziałkę na manometrze autoklawu (należy używać manometru o możliwie dokładnej podziałce i o dużej tarczy). Z objętości tych po zredukowaniu ich do warunków normalnych oblicza się ilości wodoru (w g) odpowiadające obniżeniom się ciśnienia gazu wewnątrz autoklawu. Oczywiście, że

w kalibrowaniu tym należy też uwzględnić temperaturę, w której odbywa się redukcja. Stosując tak wycechowany autoklaw będzie można określić, ile gramów wodoru zostało pochłonięte przez związek redukowany.

WYKONANIE REDUKCJI

Do butelki ze szkła Pyrex wlewa się przepisaną ilość rozpuszczalnika (alkoholu etylowego, wody itd.), zredukowanego katalizatora i redukowanego związku chemicznego. Butelkę zamyka się korkiem z rurką i umieszcza w autoklawie. Autoklaw zamyka się, a na wentyl autoklawu nakłada nakrętkę z rurką służącą do opróżniania autoklawu z powietrza. Rurkę tę łączy się rurką kauczukową z pompą ssącą i zwolna, odkręcając wentyl autoklawu, opróżnia go z powietrza. Wentyl zamyka się, odkręca nakrętkę do opróżniania autoklawu z powietrza i na jej miejsce zakłada nakrętkę służącą do wprowadzania wodoru z butli stalowej. Otwiera się wentyl butli wodorowej, powoli otwiera wentyl autoklawu i napełnia go stopniowo wodorem aż do uzyskania ciśnienia 6 at (manometr). Zamyka się wentyl butli wodorowej i przez ostrożne odkręcanie nakrętki doprowadzającej wodór do autoklawu powoli wypuszcza go z autoklawu. Zabieg ten ma na celu wypłukanie wodorem resztek powietrza z autoklawu. Następnie zakręca się nakrętkę z powrotem i przez otwarcie wentyla butli wodorowej, powoli napełnia autoklaw wodorem aż do uzyskania żądanego ciśnienia (np. 120 at). Ciśnienie to notuje się. Następnie włącza się prąd elektryczny w celu ogrzewania autoklawu do określonej temperatury (termometr umieszczony w gilzie pokrywy). Temperaturę reguluje się za pomocą zmiennych transformatorów lub opornic. Po uzyskaniu żądanej temperatury notuje się ciśnienie panujące w autoklawie (oczywiście przy zamkniętym wentylu autoklawu). Autoklaw wprawia się w ruch regulując częstotliwość wstrząsań opornicą włączoną w obwód silnika. Szybkość redukcji zależy między innymi od częstotliwości wstrząsań. Zwykle wystarcza szybkość redukcji przy 40—80 wstrząsach autoklawu (obrotach koła) na minutę.

Spadek ciśnienia w autoklawie jest miernikiem szybkości zużywania wodoru podczas procesu redukcji. Gdy spadek ciśnienia jest zbyt duży, w celu jego wyrównania dopuszcza się wodór z butli do autoklawu. Gdy do zredukowania związku chemicznego zostanie pochłonięta przewidziana ilość wodoru przerywa się ogrzewanie autoklawu i zatrzymuje jego wstrząsanie. Po oziębieniu autoklawu do temperatury pokojowej i wypuszczeniu wodoru autoklaw otwiera się, opróżnia, a katalizator przez lejek sitowy odsącza od zredukowanego płynu. Katalizator przemywa się rozpuszczalnikiem, odsączony płyn zaś poddaje się dalszej przeróbce chemicznej.

KATALIZATOR NIKLOWY RANEYA

$$Ni + Al \longrightarrow NiAl$$

$$4\,NiAl + 12\,NaOH \longrightarrow 2\,(Ni_2 + H) + 4\,Al(ONa)_3 + 5\,H_2$$

W tyglu szamotowym poj. 300 ml topi się 100 g czystego glinu w kawałkach w temp. 900—1200° (piec elektryczny lub koksowy z miechem lub dmuchawą). Do stopu tego dodaje się powoli małymi porcjami 100 g czystego niklu w kawałkach. Po wrzuceniu każdego kawałka niklu wydziela się ciepło i tygiel silnie się rozżarza. Następny kawałek niklu wrzuca się po roztopieniu poprzedniego. Otrzymany stop wylewa się na płytę żelazną lub odlewa się z niego w żelaznej formie bloczek walcowaty.

Stop łamie się na kawałki i proszkuje w moździerzu stalowym lub miele na proszek w młynku. Z bloczka struga się na tokarni drobne wiórki, które łatwo dają się proszkować.

Do zlewki dwulitrowej chłodzonej wodą z lodem, zaopatrzonej w mieszadło elektryczne i termometr wprowadza się 1 l 20-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, silnie miesza i dodaje małymi porcjami 250 g sproszkowanego stopu Raneya. Podczas dodawania stopu temperatura mieszaniny powinna wynosić około 25°. Stop rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego i wytwarza wodór. Płyn miesza się dopóty, dopóki obficie wytwarza się wodór, potem w dalszym ciągu mieszając ogrzewa w temp. 50° do chwili, aż wodór prawie zaprzestanie się wydzielać. Następnie podnosi się temperaturę wodoru do 100°. Rozpuszczenie stopu w roztworze wodorotlenku sodowego trwa około ośmiu godzin. Mieszaninę odstawia się, aby czarny szlam niklowy osiadł na dnie naczynia i zlewa znad niego płyn do osadu, dodaje 1 l destylowanej wody, znowu miesza i odstawia, aż szlam niklowy opadnie na dno. Znad osadu dekantuje się płyn, a osad zlewa i miesza kilkanaście minut z roztworem 50 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody. Znowu zlewa się płyn znad osadu, a osad wymywa przez dekantację wodą destylowaną. Przemywanie osadu destylowaną wodą prowadzimy do chwili aż zdekantowana ciecz nie wykaże odczynu alkalicznego wobec papierka lakmusowego (ok. 30 razy).

Następnie osad przemywa się trzy razy biorąc po 200 ml alkoholu etylowego i trzy razy — po 200 ml bezwodnego alkoholu etylowego. Osad przechowuje się w słoiku ze szklanym korkiem, wypełnionym całkowicie bezw. alkoholem etylowym (bez dostępu powietrza). Katalizator taki przechowywany w lodówce, zachowuje aktywność nawet w ciągu 5 miesięcy. Aktywny katalizator wysuszony zapala się przy dostępie tlenu powietrza.

Dodatek 1% czterochlorku platyny bardzo zwiększa aktywność otrzymanego katalizatora niklowego.

Katalizator niklowy Raneya jest czarnym, krystalicznym, piroforycznym proszkiem. Czynny katalizator zawiera dużo zaabsorbowanego (rozpuszczonego w nim) wodoru. Katalizator pozbawiony wodoru (np. podczas gotowania z wodą i przy zetknięciu się z tlenem) jest nieaktywny.

KATALIZATOR NIKLOWY PARAFINOWANY

$$NiSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow NiCO_3 + Na_2SO_4$$

$$NiCO_3 + 2\,HCOOH \longrightarrow Ni(OOCH)_2 + CO_2 + H_2O$$

$$Ni(OOCH)_2 \longrightarrow Ni + CO_2 + CO + H_2O$$

Do zlewki poj. 3 l wprowadza się przesączony roztwór 263 g siarczanu niklawego ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) w 1 l wody. Roztwór ogrzewa się do temp. 60° na siatce i mieszając dodaje powoli 300 g krystalicznego węglanu sodowego (13-proc. przesączony roztwór wodny). Powstaje zielony osad węglanu niklawego. Zawartość zlewki miesza się i ogrzewa, aż przesącz nie będzie zawierał niklu. Osad odsącza się, przemywa ciepłą wodą do zakinu alkalicznego odczynu i suszy w temp. 110°.

Otrzymany osad porcjami dodaje się, mieszając, do 220 g 50-proc. roztworu czystego kwasu mrówkowego, ogrzanego w parownicy porcelanowej poj. 1 l do temp. 80°. Węglan niklawy rozpuszcza się wytwarzając dwutlenek węgla. Po rozpuszczeniu się osadu płyn chłodzi się i sączy wykrystalizowany mrówczan niklawy, który suszy się następnie w temp. 110° oraz dokładnie proszkuje w moździerzu.

W kolbie poj. 500 ml, ogrzewanej na łaźni piaskowej, umieszcza się 100 g parafiny ciekłej i 100 g parafiny stałej oraz po stopieniu dodaje porcjami 100 g sproszkowanego mrówczanu niklawego, mieszając zawartość kolby termometrem w celu otrzymania jednolitej zawiesiny. Kolbę zatyka się korkiem zaopatrzonym w termometr (zanurzony w cieczy) i rurkę szklaną służącą do połączenia jej z pompą próżniową. Zawiesinę ogrzewa się w ciągu 1 godz. w temp. 170—180° pod ciśnieniem 15—30 mm Hg, oddestylowuje z mieszaniny wodę, a następnie podwyższa temperaturę łaźni do 240—250° i utrzymuje ją pod ciśnieniem 15 mm Hg w ciągu 4 godz. Mieszanina czernieje i wydzielają się z niej gazy. Przy końcu reakcji ciśnienie wewnątrz kolby opada do 20 mm Hg. Otrzymaną mieszaninę wylewa się na płytę metalową. Po ochłodzeniu, z osadu zdrapuje się parafinę, a czarny stop proszkuje i przechowuje w szczelnie zakorkowanych słoikach. Przed użyciem katalizator wymywa się gorącą wodą na lejku sitowym, aby usunąć z niego parafinę. Następnie w celu odwodnienia przemywa się go bezwodnym alkoholem; w końcu resztę parafiny wymywa się eterem naftowym. Po wysuszeniu otrzymuje się czarny nie piroforyczny proszek mniej wrażliwy od katalizatora Raneya

na trucizny katalityczne, przede wszystkim — na jony chlorowców. Katalizator ten najlepiej redukuje pod ciśnieniem 30—60 at w temp. 95—105°, w kwaśnych roztworach wodnych (pH = 5,0).

Katalizator nadaje się do redukowania grup nitrowych do grup amnowych. Gotowy katalizator powoli traci swą aktywność przy dostępie tlenu powietrza.

KATALIZATOR: CHROMIN MIEDZIOWY Z TLENKIEM BAROWYM

$$Cu(NO_3)_2 + (NH_4)_2CrO_4 \longrightarrow CuCrO_4 + 2\,NH_4NO_3$$

$$4\,CuCrO_4 \longrightarrow 2\,CuCr_2O_4 + 2\,CuO + 3\,O_2$$

26 g azotanu barowego rozpuszcza się w 800 ml destylowanej wody, ogrzewając do temp. 70°; w roztworze tym rozpuszcza się 218 g kryst. azotanu miedziowego [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]. Roztwór tych soli o temp. 70° wlewa się cienkim strumieniem do silnie mieszanego roztworu 126 g chromianu amonowego w 600 ml wody i 150 ml ($d = 0{,}9$) amoniaku. Ciecz miesza się jeszcze przez parę minut licząc od chwili dodania roztworu soli miedziowej, odsącza powstały brunatny osad i suszy go w temperaturze 110°.

Sproszkowany osad umieszcza się w tyglu lub w parownicy porcelanowej, tak aby zajmował tylko jedną trzecią część ich objętości. Tygiel (parownicę) nakrywa się szkiełkiem zegarowym i ogrzewa w ciągu 1 godz. w piecu muflowym w temp. 350—450°. Osad rozkłada się z wytworzeniem gazów i zamienia się na czarny proszek. Związek chemiczny powstały po reakcji (160 g) chłodzi się, proszkuje i powoli dodaje porcjami do zlewki szybko mieszając 1200 ml 10-proc. roztworu kwasu octowego. Osad miesza się z kwasem octowym, przez 15 min. od chwili dodania i sączy. Zabieg ten powtarza się z nową porcją 1200 ml 10-proc. roztworu kwasu octowego i wreszcie osad myje się przez dekantację trzy lub cztery razy, biorąc po 1200 ml destylowanej wody, sączy się przez lejek sitowy, wyciska i suszy się w temp. 110°, następnie proszkuje. Otrzymuje się ok. 140 g katalizatora.

Katalizator ten jest czarnym proszkiem trwałym na powietrzu i odpornym na działanie trucizn katalizatorów. Używa się go do redukcji katalitycznej wodorem pod wysokim ciśnieniem (powyżej 180 at) i w wysokich temperaturach (170—250°). Dodatek soli barowej zwiększa trwałość katalizatora na powietrzu i powinien wpływać na zwiększenie jego trwałości w czasie redukcji.

Katalizator utleniony na powietrzu zmienia swą barwę na brunatną i traci wówczas własności katalityczne.

KATALIZATOR PALLADOWY NA WĘGLU AKTYWNYM

50 g węgla aktywnego zalewa się 150 ml 15-proc. rozc. kwasu solnego i gotuje, ciągle mieszając, w ciągu 0.5 godz. Węgiel odsącza się na gorąco przez lejek sitowy i przemywa gorącą wodą, aż przesącz nie zaprzestanie reagować kwaśno wobec lakmusu. Węgiel ten suszy się w temp. 110° przez 1 godz. Próbka tego węgla gotowana z mieszaniną rozc. kwasu solnego i kwasu azotowego nie powinna wykazywać w przesączu reakcji na żelazo z żelazocyjankiem potasowym, a po zadaniu jej octanem sodowym nie powinna również dawać reakcji na metale ciężkie z 10-proc. roztworem siarczku sodowego.

2.5 g palladu umieszcza się w parownicy porcelanowej na wrzącej łaźni wodnej i mieszając pałeczką szklaną dodaje powoli porcjami około 60 ml wody królewskiej tak długo, aż całkowita ilość palladu rozpuści się. Następnie powstały roztwór chlorku palladawego odparowuje się do sucha i pozostałość rozpuszcza w 30 ml wody destylowanej zakwaszając ją lekko kwasem solnym. Roztwór sączy się i dopełnia do 35 ml wodą destylowaną.

Do zlewki 500 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczonej na siatce z azbestem, wsypuje się 50 g oczyszczonego węgla aktywnego i 230 ml wody destylowanej. Ciecz szybko się miesza, ogrzewa do temp. 80° i powoli wkrapla do niej otrzymany roztwór chlorku palladawego. Następnie po wkropleniu chlorku palladawego, ciągle mieszając i ogrzewając do temp. 80°, wkrapla się 10-proc. wodny roztwór wodorotlenku sodowego, aż do uzyskania odczynu zasadowego. Roztwór miesza się i ogrzewa w temp. 80° jeszcze przez 1 godz. dopóty, dopóki z odsączonej próbki mieszaniny silnie zaalkalizowanej wodorotlenkiem potasowym, zadanej kilkoma kroplami 40-proc. formaliny, po zagotowaniu nie będzie się wytrącał czarny osad palladu.

Węgiel z zaabsorbowanym tlenkiem palladawym sączy się przez lejek sitowy i przemywa ciepłą wodą aż do zaniku odczynu zasadowego cieczy wobec papierka lakmusowego. Osad suszy się w temp. 110° i po dokładnym sproszkowaniu w moździerzu porcelanowym przechowuje w słoiku ze szklanym korkiem. Wilgotny osad można też przemyć bezw. alkoholem etylowym i suszyć w temperaturze pokojowej

$$PdCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow PdO + 2\,NaCl + H_2O$$

$$PdO + H_2 \longrightarrow Pd + H_2O$$

Bezpośrednio przed użyciem katalizatora do redukcji redukuje się wodorem zawarty w nim tlenek palladawy do palladu.

Odważoną próbkę katalizatora zalewa się alkoholem etylowym, umieszcza w autoklawie i redukuje w ciągu 1/2—1 godz. w temperaturze po-

kojowej wodorem pod ciśnieniem 3 at. Katalizator jest wówczas zdatny do użycia.

Po ukończeniu redukcji katalizator odsącza się na lejku sitowym i myje bezw. alkoholem etylowym oraz rozpuszczalnikiem używanym do reakcji uwodornienia (najczęściej alkohol etylowy, alkohol metylowy lub woda). Suchy katalizator często zapala się przy dostępie tlenu powietrza, nie należy go więc przechowywać w suchej postaci. Często katalizatora odsączonego po redukcji można użyć do redukcji następnej próbki.

Z zużytego katalizatora łatwo daje się zregenerować zawarty w nim pallad. Katalizator ogrzewa się w zlewce na wrzącej łaźni wodnej z nadmiarem wody królewskiej tak długo, aż powstanie brunatny roztwór chlorku palladowego. Mieszaninę rozcieńcza się wodą i odsącza od węgla, który przemywa się 10-proc. gorącym roztworem kwasu solnego i wodą. Węgiel ten nie powinien zawierać palladu. Próbka jego ogrzana z wodą królewską po przesączeniu musi tworzyć bezbarwną ciecz, która po zaalkalizowaniu roztworem wodorotlenku sodowego i zadaniu aldehydem mrówkowym oraz po ogrzaniu do wrzenia nie powinna tworzyć czarnego osadu lub dawać zmętnienia.

Przesącze po wygotowaniu węgla zagęszcza się, silnie alkalizuje wodorotlenkiem sodowym, zadaje nadmiarem formaliny i ogrzewa na łaźni wodnej dopóty, dopóki tworzy się czarny osad palladu. Osad sączy się, przemywa gorącą wodą, aż przesącz przestanie reagować alkalicznie i następnie przerabia na chlorek palladawy.

Katalizator palladowy wyróżnia się dużą aktywnością. Redukuje on związki organiczne już w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym wodoru lub pod ciśnieniem nieco wyższym (3—5 at). Jest on mniej wrażliwy na trucizny od katalizatorów platynowych.

UWAGI OGÓLNE

Autoklawy. Opracowano wiele modeli wysokociśnieniowych autoklawów do redukcji katalitycznej wodorem.

Używane są autoklawy stojące lub leżące, z mieszadłem umieszczonym w pokrywie bądź w dnie autoklawu. Trudność w użyciu tych autoklawów polega na uszczelnieniu osi mieszadła. Zwykłe uszczelki uciskowe z azbestu grafitowanego nie wytrzymują wysokich ciśnień. Wprowadzono więc uszczelki metalowe ze stopu Hoffera (80% Sn, 12% Sb, 6% Cu i 2% Pb) lub z babbitu (78% Sn, 13% Sb, 7% Cu i 2% Pb) pod postacią doszlifowanych, wydrążonych stożków zaciskanych wokół osi. Między dwoma warstwami tych uszczelek stosowane jest jeszcze uszczelnienie olejowe pod ciśnieniem panującym wewnątrz autoklawu. Oś mieszadła jest wykonana z bardzo twardej cementowej stali. Przy szybszych obrotach na-

wet i te uszczelnienia zawodzą. Skonstruowano również autoklawy posiadające szczelny silnik wbudowany wewnątrz autoklawu i poruszający mieszadło. W ten sposób można uniknąć nieszczelności spowodowanych ruchem osi mieszadła.

Stosowane są również obrotowe autoklawy leżące z mieszadłem statycznym przymocowanym do pokrywy lub z wkładanymi szuflami oraz autoklawy leżące bez mieszadeł i szufli. Autoklawy takie obracane wzdłuż osi poziomej mieszają płyn w nich zawarty.

Dobre w użyciu okazały się autoklawy z mieszadłami wibracyjnymi, szybko podnoszącymi i opuszczającymi się wzdłuż osi autoklawu. Wibracje mieszadła otrzymuje się dzięki wbudowanym wewnątrz autoklawu solenoidom zasilanym prądem zmiennym.

Najprostsze są jednak autoklawy wstrząsane, w których płyn miesza się z wodorem dzięki ich kołysaniu się. Autoklawy te nie posiadają ruchomych osi powodujących nieszczelności, są proste w użyciu i łatwe do wykonania. Opisany autoklaw jest zaliczany do tej grupy.

Katalizatory. W zależności od metody stapiania niklu z glinem (lub z magnezem) oraz w zależności od różnych dodatków (kobaltu, żelaza, metali szlachetnych itd.) można otrzymać katalizatory Raneva o różnej aktywności [pat. amer. 1563787 (1925), 1628191 (1927), 1915473 (1933); pat. kanad. 315299 (1934); pat. franc. 729357 (1932)]. Katalizatory te mają różną zawartość procentową niklu. W Stanach Zjednoczonych stopy te mają różną numerację np. W-1, W-2, W-3, W-4, W-5, W-6, W-7. Ze stopu W-6 otrzymuje się np. bardzo aktywny katalizator używany do redukcji wodorem pod ciśnieniem 3—6 at. [Org. Synth. **21**, 15 (1941), **29**, 25 (1949)]. Katalizator ten w wysokich ciśnieniach wodoru powodował niekiedy piorunujący przebieg redukcji niektórych związków chemicznych, połączony z nagłym wytwarzaniem dużych ilości ciepła oraz z wielkim wzrostem ciśnienia w autoklawie, co było przyczyną powstawania niebezpiecznych wybuchów. Z tego powodu, gdy pracuje się przy wysokich ciśnieniach, bezpieczniej jest używać katalizatorów mniej aktywnych. Katalizator tego typu opisano powyżej. Wadą katalizatorów Raneya jest ich wrażliwość na działanie trucizn katalitycznych (siarki, związków arsenowych, a nawet jonów chlorowców). Redukują one dobrze ciecze alkaliczne, gorzej — ciecze kwaśne.

Katalizator Allissona, Comte'a, Fierz-Davida [Helv. Chim. Acta, **34**, 818 (1951)] (parafinowany) jest mało wrażliwy na trucizny katalityczne i mimo swej dość małej aktywności może być z powodzeniem stosowany do wielu redukcji.

Katalizatory niklowe nie pozwalają na redukcję wodorem, np. grup estrowych do grup alkoholowych. Redukcje takie można wykonać sto-

sując katalizator składający się z chrominu miedziowego Adkinsa. [J. Am. Chem. Soc. **53**, 1091, 1095, 2012 (1931); **52**, 4349 (1930); **54**, 1138, 4116 (1932); Org. Synth. **19**, 34 (1939); pat. amer. 1746782 (1930); 1746783 (1930); 1964000 (1934)]. Dobrze redukuje on jednak przy wysokim (200—250 at) ciśnieniu wodoru i w wyższych temperaturach. Proces ten wymaga mocniejszych autoklawów i kompresorów do sprężania wodoru, w handlu bowiem znajduje się wodór sprężony najwyżej do 150 at. Katalizatory z chrominem miedziowym są mało wrażliwe na działanie trucizn katalitycznych. Nieznaczne dodatki soli wapnia, baru, strontu lub cynku zwiększają ich trwałość i aktywność.

Katalizatory zawierające rozdrobnione metale z grupy platynowców wyróżniają się swą aktywnością. Redukują one pod niskim ciśnieniem (3—6 at) wodoru lub nawet pod ciśnieniem atmosferycznym. Są one jednak bardzo wrażliwe na działanie trucizn katalitycznych. Najmniej wrażliwe są katalizatory palladowe, szczególnie gdy metal jest osadzony na węglu aktywnym, krzemionce, ziemi okrzemkowej, siarczanie barowym, azbeście lub kaolinie.

Korki kauczukowe zawierają siarkę — truciznę katalizatorów niklowych, platynowych i palladowych. Praktyka wykazała jednak, że korki te wygotowane w roztworze wodorotlenku sodowego i w wodzie nie zatruwają katalizatorów wówczas, gdy rozpuszczalniki używane do redukcji (alkohol metylowy i etylowy, woda, kwas octowy, eter) nie rozpuszczają kauczuku i nie powodują jego pęcznienia.

Przykłady

198. PIPERYDYNA

$$C_5H_5N + 3\,H_2 \longrightarrow C_5H_{11}N$$

100 g bezw. pirydyny, wysuszonej nad wyprażonym węglanem potasowym, i 300 ml bezw. alkoholu metylowego umieszcza się w autoklawie do redukcji katalitycznej. Do mieszaniny dodaje się ok. 10 g niklu Raneya. Autoklaw zamyka się, usuwa z niego powietrze, przepłukuje wodorem i napełnia wodorem pod ciśnieniem ok. 100 at. Autoklaw ogrzewa się do temp. 130° i wstrząsa w tej temperaturze, ciągle dopuszczając wodór, aż płyn przestanie go pochłaniać (24—36 godzin).

Po ochłodzeniu otwiera się autoklaw, odsącza katalizator od płynu. Płyn destyluje się stosując kolumnę Widmera. Początkowo destyluje alkohol metylowy (można go użyć do następnej redukcji), potem — frakcję pośrednią, wreszcie w temp. 106—108° przechodzi ok. 60 g piperydyny. Z przedgonu i pogonu przez powtórną destylację stosując kolumnę Widmera można oddzielić jeszcze dodatkowo 10—20 g piperydyny.

199. KWAS METANILOWY
(kwas 3-aminobenzenosulfonowy)

$$m\text{-}NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow m\text{-}NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2\,H_2O$$

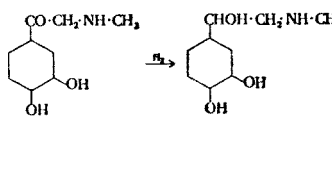
W autoklawie do katalitycznych redukcji wysokociśnieniowych umieszcza się 27,8 g m-nitrobenzenosulfonianu sodowego (surowego, zawierającego ok. 82% czystej soli, świeżo wysolonego chlorkiem sodowym), 2,9 g krystalicznego octanu sodowego i 0,85 ml lod. kwasu octowego, rozpuszczając wszystkie te składniki w 250 ml wody destylowanej. Otrzymany płyn ma pH ok. 5,0. Do roztworu tego dodaje się 5 g parafinowanego katalizatora niklowego (po usunięciu z niego parafiny). Autoklaw napełnia się wodorem pod ciśnieniem 60 at, ogrzewa go do temp. 95—105° i wstrząsa, ciągle dopuszczając wodór, aby utrzymać stałe ciśnienie. Gdy wodór przestanie się pochłaniać (zwykle następuje to już po 10—15 min redukcji, gdy zostanie pochłonięte 6,75 l wodoru), przerywa się wstrząsanie, a po ochłodzeniu autoklawu otwiera go, wylewa z niego płyn, odsącza katalizator i zagęszcza przesącz na łaźni wodnej do objętości 75 ml. Płyn zakwasza się kwasem solnym i wstawia na dobę do lodówki. Otrzymany kwas metanilowy krystalizuje się z wody, odbarwiając go węglem aktywnym. Otrzymuje się ok. 17 g kwasu (wydajność ok. 98% wyd. teor.).

200. ALKOHOL γ-FENYLOPROPYLOWY

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CHCOOC_2H_5 + 3\,H_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + C_2H_5OH$$

W autoklawie wysokociśnieniowym umieszcza się 57 g cynamonianu etylowego, dodaje 5 g katalizatora chromo-miedziowo-barowego, zamyka autoklaw, opróżnia go z powietrza i napełnia wodorem pod ciśnieniem 200 at. Autoklaw ogrzewa się do temp. 250° i wstrząsa go w tej temperaturze wprowadzając wodór dopóty, dopóki płyn będzie go chłonął (5—9 godz.). Po ukończeniu redukcji i po ochłodzeniu autoklaw otwiera się, wylewa płyn i odsącza od katalizatora, który przemywa się eterem. Z przesączów odpędza się eter, a pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem używając kolumny Widmera. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 111—112° pod ciśnieniem 8 mm Hg. Otrzymuje się ok. 27 g alkoholu γ-fenylopropylowego (83% wyd. teor.).

201. ADRENALINA



Do 20 g adrenalonu dodaje się 150 ml destylowanej wody i 10-proc. roztworu kwasu solnego (ok. 25 ml) do rozpuszczenia. Płyn sączy się i zlewa do 4 g zredukowanego uprzednio 5-proc. katalizatora palladowego osadzonego na węglu. Autoklaw opróżnia się z powietrza i napełnia wodorem pod ciśnieniem 3 at oraz wstrząsa go w temperaturze pokojowej dopuszczając ciągle wodór dopóty, dopóki go ciecz chłonie. Redukcja trwa 12—24 godz.

Po otworzeniu autoklawu zlewa się płyn i odsącza od katalizatora w atmosferze dwutlenku węgla. Przesącz alkalizuje się 10-proc. roztworem amoniaku (ok. 30 ml). Wytrąca się osad adrenaliny, który szybko sączy się, przemywa wodą destylowaną oraz etanolem, biorąc trzy razy po 50 ml alkoholu i w końcu dwa razy po 50 ml suchego eteru. Otrzymuje się 18,5 g fioletowego lub lekkobrunatnego proszku.

15 g bezw. kwasu szczawiowego rozpuszcza się w 60 ml bezw. alkoholu etylowego i powoli silnie mieszając dodaje do roztworu porcjami 18,2 g surowej adrenaliny. Rozpuszczenie adrenaliny można przyspieszyć przez lekkie ogrzanie roztworu. Ciecz odstawia się na okres 3 dni do lodówki i odsącza bezbarwne kryształy szczawianu adrenaliny, przemywa je eterem i sączy. Kryształy te rozpuszcza się w możliwie małej ilości wody i po przesączeniu alkalizuje roztwór 10-proc. roztworem amoniaku. Wkrótce wypada bezbarwny, krystaliczny osad adrenaliny, który szybko się sączy w atmosferze dwutlenku węgla, przemywa wodą destylowaną, bezw. alkoholem etylowym i bezw. eterem oraz szybko suszy pod zmniejszonym ciśnieniem nad kwasem siarkowym. Wydajność 16,5 g. Adrenalinę zatapia się w ampułkach z brunatnego szkła w atmosferze azotu.

XXV. HYDROLIZA

Opracowała N. Porowska

HYDROLIZA POCHODNYCH CHLOROWCOWYCH WĘGLOWODORÓW

Hydroliza pochodnych chlorowcowych węglowodorów prowadzi do otrzymania alkoholi, aldehydów i ketonów, kwasów i fenoli.

Łatwość, z jaką pochodne chlorowcowe ulegają hydrolizie, zależy przede wszystkim od budowy rodnika związanego z chlorowcem. Pochodne chlorowcowe z chlorowcem przy węglu podwójnie związanym ulegają hydrolizie bardzo trudno, przy czym produktami reakcji nie są alkohole, lecz aldehydy lub ketony, np. z 2-bromopropenu-1 otrzymuje się podczas hydrolizy aceton [E. Linnemann, Ann. **161**, 66 (1872)]

$$CH_2{=}CBr{-}CH_3 + HOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + HBr$$

Trudno na ogół hydrolizują również pochodne chlorowcowe węglowodorów aromatycznych w odróżnieniu od alifatycznych chlorowcopochodnych nasyconych.

Hydroliza pochodnych chlorowcowych węglowodorów alifatycznych. Najłatwiej reagują z wodą jodki, najtrudniej chlorki alkilów. Szybkość hydrolizy zależy także od rzędowości atomu węgla, przy którym stoi chlorowiec; najłatwiej ulegają hydrolizie trzeciorzędowe pochodne chlorowcowe, najbardziej odporne na działanie wody są chlorowcopochodne pierwszorzędowe.

Woda rozkłada pierwszo- i drugorzędowe pochodne chlorowcowe dopiero podczas długotrwałego ogrzewania w zatopionych rurach w temp. 100° lub wyższej. O wiele szybciej hydrolizują trzeciorzędowe pochodne chlorowcowe; przez ogrzewanie ich z wodą pod chłodnicą zwrotną łatwo otrzymuje się odpowiedni alkohol i niewielką ilość węglowodoru nienasyconego. Trzeciorzędowe jodki i bromki alkilów hydrolizują o tyle łatwiej niż pierwszo- i drugorzędowe, że można je oznaczać tym sposobem w mieszaninie pochodnych chlorowcowych wszystkich trzech rzędów; w tym celu mieszaninę pochodnych chlorowcowych ogrzewa się z wodą pod chłodnicą zwrotną i następnie miareczkuje się chlorowcowodór wydzielony podczas hydrolizy [A. Michael i H. Leupold, Ann. **379**, 287 (1911)].

Na ruchliwość chlorowca dodatnio wpływa obecność rodnika aromatycznego przy węglu związanym z chlorowcem, jak np. w chlorku benzylu. Specjalnie wyraźnie wpływ ten przejawia się w trójfenylochlorometanie, który hydrolizuje pod wpływem gorącej wody już w ciągu kilkunastu minut, przechodząc w trójfenylokarbinol.

Pierwszo- i drugorzędowe pochodne chlorowcowe hydrolizuje się zazwyczaj albo w wodnych roztworach wodorotlenku sodowego lub potasowego, albo w zawiesinie tlenku i węglanu wapniowego i barowego lub tlenku ołowiawego [F. Flawitzky, Ann. **175**, 380 (1875)]. Czasem bywa stosowany świeżo strącony tlenek srebrowy, który reaguje już na zimno.

Podczas hydrolizy chlorowcopochodnych oprócz alkoholu powstaje również węglowodór nienasycony. Z tego powodu w niektórych przypadkach, jak np. podczas otrzymywania glikolu z bromku etylenu [K. H. Meyer, pat. niem. 332677, Chem. Zentr. **1921**, II, 646)] nie stosuje się bezpośredniej hydrolizy pochodnej chlorowcowej, lecz przeprowadza się ją w octan przez działanie CH_3COONa lub CH_3COOAg i następnie hydrolizuje się powstały ester

$$R \cdot Cl + CH_3 \cdot COONa \longrightarrow CH_3 \cdot COOR + NaCl$$

$$CH_3 \cdot COOR + HOH \longrightarrow R \cdot OH + CH_3 \cdot COOH$$

Inna metoda [L. Bouveault, Bull. soc. chim. France [3], **29**, 1053 (1903)] polega na wytworzeniu z chlorowcopochodnej związku magnezoorganicznego, który poddaje się utlenieniu w bezw. eterze i następnie hydrolizie.

Hydrolizę pochodnych chlorowcowych można również prowadzić wobec katalizatorów, np. $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$ i $ZnCl_2$.

Przykłady

1. Etanol otrzymuje się z wydajnością 100%, przepuszczając 1 cz. wag. chlorku etylu z 10 cz. wag. pary wodnej nad kontaktem $ZnSO_4$ lub $CuSO_4$ (5% soli na węglu aktywnym) w temp. 250° [M. Müller — Cunradi, pat. niem. 413447, Chem. Zentr. **1925**, II, 429].

2. Czterochlorek węgla w temperaturze pokojowej i bez katalizatorów jest odporny na działanie wody, ulega jednak łatwo hydrolizie wobec jonów wodorowych lub wodorotlenowych na kontakcie miedziowym lub żelazowym w temperaturze podwyższonej [H. W. Doughty, J. Am. Chem. Soc. **39**, 2685 (1917)].

Częściej niż hydroliza pochodnych chlorowcowych węglowodorów stosowana jest w praktyce hydroliza chlorowcokwasów, która przebiega łatwiej. α-Chlorowcokwasy ogrzewane w roztworze węglanów sodowego i potasowego albo w zawiesinie węglanu wapniowego lub barowego przechodzą z dobrą wydajnością w α-hydroksykwasy. W ten sposób otrzymuje się np. kwas glikolowy z kwasu chlorooctowego [E. Witzemann J. Am. Chem. Soc. **39**, 110 (1917)] i kwas hydroksybursztynowy z kwasu bromobursztynowego [C. Bishoff i P. Walden, Ann. **279**, 102 (1894)].

Z pochodnych chlorowcowych z dwoma atomami chlorowca przy różnych atomach węgla otrzymuje się alkohole dwuwodorotlenowe [otrzy-

mywanie glikolu z bromku i chlorku etylenu — Zeller i Hüfner, J. prakt. Chem. [2] **11**, 231 (1875); Matter pat. niem. 299074].

Aldehydy i ketony można otrzymywać przez hydrolizę pochodnych chlorowcowych, w których 2 atomy chlorowca znajdują się przy tym samym atomie węgla [otrzymywanie aldehydu benzoesowego z chlorku benzylidenu, J. Makarow — Zemlanski i S. Prokin, J. prakt. Chem. [2] **147**, 319 (1937)] lub przez hydrolizę pochodnych jednochlorowcowych wobec środków utleniających

$$RCH_2Cl + O \longrightarrow RCHO + HCl$$

Przykładem może tu być metoda otrzymywania aldehydu benzoesowego z chlorku benzylu przez ogrzewanie go w wodnym roztworze azotanu miedziowego. Przez hydrolizę pochodnych chlorowcowych z trzema atomami chlorowca przy tym samym atomie węgla otrzymuje się kwasy karboksylowe.

Hydroliza pochodnych chlorowcowych węglowodorów aromatycznych Chlorowiec związany z pierścieniem aromatycznym na ogół trudno ulega hydrolizie. Chlorobenzen ogrzewany z nadmiarem 20-proc. roztworu NaOH w temp. 200° pozostaje niezmieniony i dopiero w temp. 300° przechodzi w fenol [K. H. Meyer i Bergius, Ber. **47**, 3155 (1914)].

Techniczna metoda otrzymywania fenolu polega na ogrzewaniu chlorobenzenu z rozc. roztworem NaOH w autoklawie w temp. 360° pod ciśnieniem ok. 300 at.

Ruchliwość chlorowca w pierścieniu zwiększa się, jeżeli w położeniu orto lub para znajduje się grupa NO_2, COOH lub CN, przy czym najsilniejszy wpływ wywiera grupa nitrowa. Orto i p-chloronitrobenzeny hydrolizują podczas ogrzewania ich z nadmiarem wodnego roztworu wodorotlenku sodowego dając odpowiednie fenole. Zwiększenie liczby grup nitrowych w pierścieniu zwiększa jeszcze bardziej ruchliwość chlorowca: 2,4,6-trójnitrochloro- i trójnitrobromobenzen już pod wpływem rozc. roztworu wodorotlenku potasowego łatwo przechodzą w kwas pikrynowy.

HYDROLIZA ESTRÓW

Hydrolizę estrów kwasów karboksylowych można prowadzić za pomocą wody, wodnych roztworów kwasów lub wodorotlenków sodowego i potasowego, a także w obecności katalizatorów specjalnych.

Szybkość hydrolizy estru zależy w pewnym stopniu zarówno od budowy składnika kwasowego jak i alkoholowego. Estry niższych kwasów tłuszczowych ulegają hydrolizie na ogół łatwiej niż estry wyższych kwasów. Łatwo hydrolizują estry aminokwasów i hydroksykwasów, natomiast hydroliza estrów takich kwasów, jak trójmetylooctowy lub o,o'-dwual-

kilobenzoesowy, jest bardzo utrudniona z powodu przeszkód przestrzennych [V. Meyer, Ber. 28, 1262 (1895)].

Szybkość hydrolizy estrów zależy w dużym stopniu od rozpuszczalnika; np. hydroliza α-ketonoestrów w alkoholowym roztworze KOH przebiega o wiele szybciej niż w roztworze wodnym [L. Bouveault, Bull. soc. chim. France, [3] 15, 1017 (1896)].

Estry alkoholi trzeciorzędowych hydrolizują najłatwiej, alkoholi pierwszorzędowych — najtrudniej. Szybkość hydrolizy fenoli jest tego samego rzędu jak estrów alkoholi trzeciorzędowych. Istnieją również niewielkie różnice w szybkości hydrolizy w zależności od ciężaru molowego alkoholu, np. estry alkoholu amylowego hydrolizują szybciej niż odpowiednie estry alkoholu metylowego i etylowego.

Hydroliza estrów bez użycia katalizatora

$$RCOOR' + HOH \rightleftarrows RCOOH + R'OH$$

Hydroliza estrów jest reakcją odwracalną. Z powodu małej szybkości ustalania się równowagi reakcji jedynie w nielicznych przypadkach hydroliza estru samą wodą prowadzi do zadowalających wyników. Oprócz mrówczanu etylu, szczawianu metylu i etylu także estry niektórych hydrokwasów i aminokwasów hydrolizuje się w wodzie bez użycia katalizatorów [R. Willstätter, Ber. 28, 3279 (1895); L. Schreiner, Ann. 197, 7 (1879); E. Fischer, Ber. 34, 445 (1901); Morsch, Monatsh. 60, 65, 68 (1932)].

Hydroliza estrów wobec katalizatorów

W ś r o d o w i s k u k w a ś n y m. Hydrolizę można prowadzić wobec kwasów mineralnych (H_2SO_4, HCl) lub wobec niższych kwasów tłuszczowych; w laboratorium stosuje się rzadko ten sposób hydrolizy, gdyż przebiega ona znacznie wolniej niż w środowisku alkalicznym. Czasem jednak, gdy alkaliczne środowisko jest niepożądane, stosujemy metodę hydrolizy kwaśnej. W ten sposób uzyskuje się w produktach hydrolizy czysty kwas, natomiast alkohol może być zanieczyszczony produktami ubocznymi (np. halogenkami alkilów w razie użycia do hydrolizy kwasu solnego).

W ś r o d o w i s k u a l k a l i c z n y m. Do hydrolizy estrów stosuje się bardzo wiele związków zasadowych, najczęściej jednak używa się wodnych roztworów KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ i $Ca(OH)_2$. Jeżeli mamy do czynienia z substancjami łatwo hydrolizującymi, wtedy staramy się prowadzić hydrolizę w warunkach łagodnych, najlepiej w temperaturze pokojowej, stosując długotrwałe mieszanie lub wytrząsanie estru ze środkiem hydrolizującym. Często jednak ostrożne warunki reakcji zawodzą i zachodzi konieczność podwyższenia temperatury reakcji oraz użycia roztworów działających silniej, jak np. alkoholowego roztworu NaOH lub KOH. Tłuszcze i woski zmydlają się trudno, do ich hydrolizy używa

się bardzo stężonych roztworów wodnych lub alkoholowych wodorotlenku sodowego lub potasowego. Jako rozpuszczalnika używa się niekiedy wyższych alkoholi, jak np. alkoholu izoamylowego.

Alkoholowe roztwory KOH i NaOH reagują bardzo energicznie i mogą powodować powstawanie produktów ubocznych, z czym należy się zawsze liczyć.

Hydroliza estrów za pomocą innych katalizatorów, jak np. enzymów, odczynnika Twitchella, stosowana w przemyśle nie znajduje zastosowania w preparatyce.

HYDROLIZA ORTOESTRÓW I ACETALI

Hydroliza ortoestrów nie ma zastosowania w preparatyce, gdyż prowadzi do otrzymania kwasów karboksylowych, które mogą być otrzymane łatwiej innymi sposobami. Naturalnych ortoestrów nie spotyka się.

Większe znaczenie preparatywne ma hydroliza acetali, które powstają w syntezie aldehydów metodą Grignarda podczas otrzymywania niektórych nienasyconych aldehydów i ketonów. Otrzymywanie dwubenzoilometanu i dwubromobenzylidenoacetonu polega również na przejściu przez acetal [C. Dufraise i P. Gerald, Bull. soc. chim. France, [4] **31**, 1920 (1922); Org. Synth. Coll. Vol. **I**, 205 (1946)].

Acetale, podobnie jak ortoestry, są odporne na działanie roztworów wodorotlenków potasowcowych, natomiast pod wpływem nawet bardzo rozcieńczonego kwasu solnego rozpadają się na odpowiednie aldehydy i alkohole. Często zamiast wodnego roztworu HCl stosuje się roztwór alkoholowy lub alkoholowo-wodny. Niekiedy do hydrolizy acetali używa się kwasów organicznych, np. acetal aldehydu β-metylokrotonowego hydrolizuje się kwasem winowym [G. Fischer, L. Ertel i K. Löwenberg, Ber. **64**, 33 (1931); Ann. **494**, 272 (1932)].

Glikozydy, podobnie jak inne acetale, hydrolizuje się prawie zawsze w środowisku kwaśnym. Ze względu na wielką różnorodność glikozydów trudno jest podać ogólne warunki hydrolizy; zależą one od budowy glikozydu i od charakteru aglikonu (składnika niecukrowego glikozydu). Najczęściej stosuje się do hydrolizy rozcieńczone kwasy solny lub siarkowy w środowisku wodnym lub alkoholowym.

Hydrolizę zasadową stosuje się w nielicznych przypadkach, przebiega ona inaczej niż hydroliza kwaśna.

Poza tym glikozydy można hydrolizować za pomocą enzymów, których działanie jest specyficzne.

HYDROLIZA NITRYLI

Hydroliza nitryli jest jedną z najważniejszych metod otrzymywania kwasów karboksylowych, tak w szeregu związków alifatycznych jak aro-

matycznych i heterocyklicznych. Reakcja przebiega w dwóch stadiach:

$$RCN + H_2O \longrightarrow RCONH_2 \xrightarrow{H_2O} RCOONH_4$$

W większości przypadków reakcję hydrolizy nitrylu do kwasu prowadzi się bez wyodrębniania amidu, czasem jednak, w razie bardzo trudno hydrolizujących nitryli, jest to konieczne.

Hydrolizę nitryli można przeprowadzić w środowisku kwaśnym lub zasadowym, przy czym nitryle aromatyczne hydrolizują łatwiej wobec kwasów. Metodę kwaśnej hydrolizy stosuje się także do otrzymywania α-hydroksykwasów z α-cyjanohydryn, np. synteza kwasu α-hydroksyfenylokrotonowego z cyjanohydryny aldehydu cynamonowego [R. Fittig, Ber. **28**, 1724 (1895)]. α-Ketonokwasy można otrzymać z cyjanków acylowych poddając je działaniu stęż. kwasu solnego w temperaturze pokojowej [F. Mauthner, Ber. **42**, 188 (1909)].

Niektóre nitryle, zwłaszcza nitryle aromatyczne z dwoma podstawnikami w pozycjach orto, są bardzo odporne na hydrolizę. Np. 2.6-dwubromobenzonitryl przechodzi w odpowiedni amid dopiero pod wpływem 80-proc. kwasu siarkowego w temp. 170°. Podobnie zachowuje się 2.4, 6-trójchlorobenzonitryl, 6-nitro-4-bromo-o-tolunitryl [A. Claus, Ann. **266**, 224, 377 (1891); **269**, 212 (1892)]. Niektóre nitryle tego typu można przeprowadzić w odpowiednie kwasy przez ogrzewanie ich w zatopionych rurach ze stęż. kwasem solnym w temp. 200—250° lub przez hydrolizę dwustopniową: nitryle przeprowadza się za pomocą kwasu siarkowego w amidy, które następnie traktuje się kwasem azotawym [Sudborough, J. Chem. Soc. **67**, 62 (1895)].

HYDROLIZA AMIDÓW

Zwykłe amidy typu $RCONH_2$ i $ArCONH_2$ hydrolizują łatwo na odpowiednie kwasy podczas ogrzewania ich z nadmiarem wodnego KOH lub NaOH albo alkoholowego roztworu węglanów potasowców.

Podobnie działają gorące roztwory wodne kwasów mineralnych. Nieliczne *o.o'-dwupodstawione amidy aromatyczne* hydrolizują trudno, podobnie jak odpowiednie nitryle.

Amidy podstawione przy azocie RCONRR' łatwo ulegają hydrolizie, podobnie jak zwykłe amidy kwasowe.

HYDROLIZA POCHODNYCH ACYLOWYCH AMIN

Acylowe pochodne amin są dość odporne na działanie rozcieńczonych zasad i kwasów. Acetanilid i jego homologi hydrolizuje się 20-proc. kwasem solnym, 46-proc. kwasem bromowodorowym lub 50-proc. kwasem siarkowym.

202. ALKOHOL BENZYLOWY

Opracował M. Russocki

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_5CH_2OH + 2\,NaCl + CO_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek benzylu (patrz 5 i 6)	63,3 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Węglan sodowy bezw.	56 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
		Rozdzielacz	500 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Kolba Claisena z deflegmatorem	100 m
		2 kolby kuliste	100 ml
		Chłodnica Liebiga	

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 0,5 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i chłodnicę zwrotną z rurką odprowadzającą gazy do płuczki z wodą, wlewa się 250 ml wody, 63,3 g (0,5 mola) czystego (*1*) chlorku benzylu i dodaje 55 g węglanu sodowego. Aparat zamyka się szczelnie (*2*), uruchamia mieszadło o szybkich obrotach, tak aby oleista warstwa chlorku benzylu została zemulgowana, i zawartość kolby ogrzewa się małym płomieniem do słabego wrzenia. Termometr wskazuje temperaturę ok. 95°. Przez płuczkę przepływa strumień pęcherzyków wydzielającego się dwutlenku węgla. Gdy wydzielanie się gazu ustanie, wówczas reakcja jest zakończona. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu 0,5 godz. w celu całkowitej hydrolizy resztek chlorku benzylu, po czym roztwór oziębia się i oddziela w rozdzielaczu warstwę oleistą, którą przemywa się kilkakrotnie biorąc po 100 ml wody destylowanej.

Wydajność: ok. 54 g (prawie teoretyczna).

Surowy alkohol benzylowy destyluje się z kolby Claisena, poj. 100 ml, zaopatrzonej w deflegmator z termometrem (do 250°) i połączony z chłodnicą Liebiga. Początkowo kolbę ogrzewa się małym płomieniem i odpędza przedgon dopóty, dopóki temperatura wrzenia osiągnie 204—205°.

Deflegmator powinien zawracać co najmniej pięciokrotną objętość cieczy w stosunku do objętości destylatu (stopień deflegmacji = 5). Przedgon zawiera wodę, resztki chlorku benzylu i aldehyd benzoesowy. Po odpędzeniu przedgonu zmienia się odbieralnik i destyluje główną frakcję nieco prędzej, w granicach temp. 1°.

Wydajność: ok. 40 g (74% wyd. teor.) czystego alkoholu benzylowego o ile materiał wyjściowy jest starannie oczyszczony (i gdy używa się sprawnego deflegmatora).

Uwagi

1. Techniczny chlorek benzylu należy przedestylować stosując deflegmator.

2. Szczelne zamknięcie aparatu jest konieczne ze względu na obserwację płuczki. która wskazuje moment zakończenia reakcji, nie można jednak używać korków gumowych, które rozpuszczają się w chlorku benzylu i powodują jego zesmolenie.

Metody otrzymywania

Alkohol benzylowy można otrzymać przez ogrzewanie chlorku benzylu z roztworem węglanu potasowego [Meunier, Bull. soc. chim. [2] **38**, 159 (1882)], przez ogrzewanie chlorku benzylu z wodą w obecności tlenku ołowiu [Laut, Grimaux, Ann. **143**, 81 (1867)] lub w obecności węglanu wapniowego [pat. niem. 484622; Chem. Zentr. **1930**, 5, 1052; Gomberg, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2071 (1920); Lorges, Rev. Chim. Ind. **34**, 51 (1925)].

203. GLIKOL p-KSYLILENOWY

Opracował J. Tomaszewski

$$p\text{-}ClH_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl + 2\,HOH \rightleftarrows p\text{-}HOH_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH + 2\,HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek p-ksylilenu (patrz **77**)	80 g	Autoklaw z mieszadłem na 25 at	2 l
Węglan sodowy kryst.	150 g	Parownica	1,2 l
Alkohol etylowy	ok. 300 ml	Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Lejek zwykły	
		Lejek sitowy ϕ 8 cm	
		Kolba ssawkowa	200 ml
		2 kolby stożkowe	1 l, 300 ml
		2 kolby destylacyjne	500, 50 ml
		Chłodnica Liebiga	

Do autoklawu wprowadza się 80 g (0,46 mola) chlorku p-ksylilenu, 150 g (0,52 mola) kryst. węglanu sodowego i 1 l wody destylowanej. Po uruchomieniu mieszadła z szybkością ok. 30 obr/min ogrzewa się zawartość autoklawu do temp. 150°. Z chwilą ustalenia się temperatury, co 5—10 (*1*) min. otwiera się wentyl na kilka sekund w celu wypuszczenia dwutlenku węgla powstającego w czasie reakcji i utrzymywania ciśnienia w granicach ok. 5 at (*2*). Reakcję prowadzi się w ciągu 3 godz. utrzymując temp. 150°. Po wyłączeniu ogrzewania, gdy temperatura opadnie do ok. 80°, otwiera się wentyl i przelewa zawartość autoklawu do parownicy. Roztwór przesącza się przez karbowany sączek, przesącz zatęża się na parownicy do objętości ok. 200 ml i pozostawia do krystalizacji. Otrzymane kryształy oddziela się na lejku sitowym i wymywa je 230 ml gorącego alkoholu; nierozpuszczone sole nieorganiczne odsącza się na ogrzewanym lejku i po odpędzeniu z przesączu nadmiaru etanolu (do obj. ok. 130 ml) pozostawia się go w kolbie stożkowej do kry-

stalizacji. Otrzymany produkt krystaliczny (ok. 41 g) odsącza się i przemywa na lejku 5 ml zimnego etanolu.

Pewną ilość produktu (ok. 5 g) uzyskać można jeszcze przez odparowanie do sucha wodnego ługu pokrystalicznego po pierwszym przesączeniu; suchą pozostałość ekstrahuje się 35—40 ml etanolu i pozostawia do krystalizacji.

Otrzymany glikol p-ksylilenowy oczyszcza się przez krystalizację z etanolu.

Wydajność: ok. 46 g (75—80% wyd. teor.).

Są to bezbarwne igiełki o *tt.* 116°.

Uwagi

1. Zbyt częste otwieranie wentyla pociąga za sobą odparowywanie większych ilości wody, co sprzyja tworzeniu się stałych produktów kondensacji.

2. Nadmierne ciśnienie w autoklawie wpływa niekorzystnie na przebieg reakcji.

Metody otrzymywania

Glikol p-ksylilenowy otrzymuje się przez hydrolizę chlorku p-ksylilenu [R. Quelet, Compt. rend. **192**, 1391 (1931); **193**, 939 (1931); Grimaux, Ann. **155**, 338 (1870)]. Przepis oparty jest na metodzie podanej przez R. Queleta (l. c.).

204. p-NITROFENOL

Opracował M. Marcinkowski

$$p\text{-}ClC_6H_4 \cdot NO_2 \xrightarrow{NaOH} p\text{-}HO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Nitrochlorobenzen (patrz 29)	62,8 g	Autoklaw stalowy z mieszadłem	1,5 l
Wodorotlenek sodowy roztwór 35-proc.	86,5 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Zlewka porcelanowa grubościenna	500 ml

Do stalowego autoklawu poj. 1,5 l z mieszadłem wprowadza się 600 ml wody i 62,8 g (0,4 mola) p-nitrochlorobenzenu, po czym mieszając dodaje się 86,5 g (2,13 mola) 35-proc. wodorotlenku sodowego i zamyka szczelnie autoklaw. Szybkość obrotu mieszadła podnosi się do maksymalnej granicy i ogrzewa autoklaw do temp. 140°. Temperaturę tę utrzymuje się przez 12—13 godz. Ciśnienie w autoklawie wynosi 2,5 at. Po upływie tego czasu pozostawia się masę reakcyjną do całkowitego ostygnięcia, otwiera autoklaw, odsącza osad i dokładnie przemywa go nasyc. roztworem soli

kuchennej. Po odsączeniu osad rozpuszcza się w 500 ml gorącej wody, gotuje do zaniku zapachu nitrochlorobenzenu, odsącza od zanieczyszczeń i zakwasza na zimno kwasem solnym. Wytrącony p-nitrofenol sączy się i suszy w temperaturze pokojowej.

p-Nitrofenol krystalizuje w postaci prawie bezbarwnych igieł o tt. 114°. Nie jest on lotny z parą wodną; znajduje szerokie zastosowanie do otrzymywania p-aminofenolu, barwników siarkowych itp.

Wydajność: 52,5 g (ok. 87% wyd. teor.).

Uwagi

1. Aby osiągnąć dobre wyniki hydrolizy, należy zwrócić uwagę na dwa czynniki, a mianowicie:

a. mieszanie powinno być możliwie jak najsilniejsze,

b. temperatura oraz stężenie roztworu wodorotlenku sodowego powinno ściśle odpowiadać przepisowi.

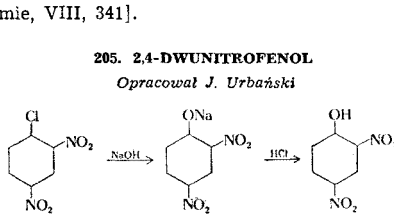
W razie przekroczenia temperatury lub użycia bardziej stężonego roztworu wodorotlenku niż to wynika z przepisu, wydajność reakcji gwałtownie zmniejsza się. Skrzydełka mieszadła powinny chodzić jak najbliżej ścian autoklawu.

Metody otrzymywania

p-Nitrofenol otrzymuje się przez działanie kwasu azotowego na fenol (Friesche, J. prakt. Chem. [1]**75**, 258 (1858); Ann. **110**, 156 (1859)]; przez działanie kwasu azotowego na fenol poprzez jednooksym chinonu [Robertson, J. Chem. Soc. **81**, 1477 (1902)]; z p-nitrochlorobenzenu pod działaniem wodorotlenku sodowego [pat. niem. 43515 Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chemie, VIII, 341].

205. 2,4-DWUNITROFENOL

Opracował J. Urbański



Odczynniki		Aparatura	
Chlorodwunitrobenzen (patrz **30**)	35 g	Kolba kulista z szeroką szyją	250 ml
Wodorotlenek sodowy	14 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.	20 g	Wkraplacz	50 ml
		Lejek sitowy mały	
		Łaźnia wodna	

W kolbie kulistej z szeroką szyją, poj. 250 ml, zaopatrzonej we wkraplacz i w mieszadło mechaniczne ogrzewa się na łaźni wodnej do temp.

90° mieszaninę 35 g (0,173 mola) chlorodwunitrobenzenu i 60 ml wody W tej temperaturze, mieszając wkrapla się w ciągu 2 godz. 40 g (0,35 mola) 35-proc. roztworu wodnego wodorotlenku sodowego. W czasie wkraplania roztworu wodorotlenku odczyn mieszaniny reakcyjnej nie powinien być zbyt silnie alkaliczny. Następnie kolbę ogrzewa się jeszcze przez pewien czas i sprawdza, czy cały chlorodwunitrobenzen przereagował. W przypadku obecności substancji oleistej należy mieszaninę reakcyjną ogrzewać w dalszym ciągu dodając niewielką ilość wodorotlenku sodowego.

Gdy pobrana próbka rozpuści się całkowicie w wodzie, reakcję uważa się za zakończoną. Zawartość kolby należy przenieść do zlewki, oziębić do temp. 0° i odsączyć wydzielony dwunitrofenolan sodowy. Osad rozpuszcza się w ciepłej wodzie, roztwór przesącza i zadaje kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec lakmusu. Po oziębieniu odsącza się 2,4-dwunitrofenol, przemywa wodą i suszy w temp. 60—70° (1).

Surowy produkt topi się w temp. 110—112° (2).

Wydajność: 30 g (94% wyd. teor.).

Uwagi

1. Dodatkową ilość produktu (1—2 g) uzyskuje się zakwaszając przesącz po odsączeniu dwunitrofenolanu sodowego. Produkt ten jest jednak zanieczyszczony i nie należy go łączyć z główną masą dwunitrofenolu.

2. Produkt przekrystalizowany z alkoholu topi się w temp. 114° (żółte blaszki).

Metody otrzymywania

Przepis oparty jest na metodzie podanej przez Fierza-Davida [H. E. Fierz-David i Blangey, Farbenchemie 1938, 274]. 2, 4-Dwunitrofenol można otrzymać również z 2,4-dwunitrochlorobenzenu i węglanu sodowego [W. M. Rodionow, B. M. Bogusławskij i A. M. Fiedorowa, Lab. ruk. po chimii promieżutocznych produktow i krasitielej, 1948, 92], a także przez nitrowanie fenolu [M. M. Marqueyrol i Loriette, Buli. Soc. chim. [4] 25. 375 (1915)].

206. GLIKOL

Opracował J. Wróbel

Odczynniki		Aparatura	
Octan glikolu (patrz 119)	60 g	Kolba kulista	250 ml
		Chłodnica zwrotna	

Chlorowodór, 3-proc. roztwór w bezw. alkoholu metylowym	55 g	Rurka z $CaCl_2$	
Eter bezw.	100 ml	Zestaw do destylacji zwykłej z kolbą poj.	50 ml
		Rozdzielacz	100 — 150 ml

60 g octanu glikolu i 55 g 3-proc. roztworu chlorowodoru w metanolu (*1*) ogrzewa się w ciągu 45 min. pod chłodnicą zwrotną, zabezpieczoną rurką z $CaCl_2$. Następnie oddestylowuje się z łaźni wodnej większą część wytworzonego octanu metylu, a resztę estru odciąga się za pomocą pompy wodnej, ogrzewając z lekka na łaźni (*2*). Surowy glikol przenosi się z kolby do rozdzielacza i przemywa dwukrotnie 50 ml bezw. eteru w celu usunięcia resztek octanu glikolu. Następnie surowy glikol umieszcza się w kolbie destylacyjnej poj. 50 ml i po oddestylowaniu eteru z łaźni wodnej destyluje z siatki zbierając frakcję wrzącą w temp. 185—197°.

Wydajność: 20—23 g (80—90% wyd. teor.).

Glikol jest cieczą bezbarwną; *tw.* 197,4°, *tw.* 138—140°$_{90}$ d_4 = 1,113; produkt ten ma nieograniczoną rozpuszczalność w wodzie i alkoholu; w bezw. eterze rozpuszcza się bardzo trudno: 100 części eteru rozpuszcza 1 część glikolu.

Uwagi

1. Roztwór chlorowodoru w bezw. alkoholu metylowym przyrządza się, jak następuje: dokładnie odważoną kolbkę z alkoholem, zabezpieczoną przed wilgocią, umieszcza się w wodzie z lodem i po oziębieniu przepuszcza strumień suchego chlorowodoru. Po upływie 15 min. kolbę waży się i następnie dosyca chlorowodorem lub rozcieńcza alkoholem do wymaganego stężenia.

2. Alkoholizę octanu glikolu można również przeprowadzić używając 3-proc. roztworu chlorowodoru w bezw. alkoholu etylowym i stosując 65 g alkoholowego roztworu chlorowodoru na 60 g octanu glikolu.

Wydajność: ok. 80% wyd. teor.

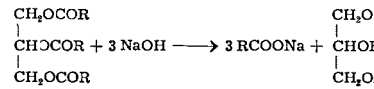
Można używać bezw. alkoholu otrzymanego przez destylację azeotropową z benzenem.

Metody otrzymywania

Glikol można otrzymać przez alkoholizę octanu glikolu [L. Henry, Chem. Zentr. **1907**, I, 1314] lub przez alkaliczną hydrolizę octanu glikolu [L. Henry, Rec. trav. chim. **18**, 225 (1899)], albo przez hydrolizę bromku etylem [Zeller, Hüffner, J. prakt. Chem. [2] **11**, 229 (1875)].

207. MYDŁO

Opracował J. Malicki



(1)

Odczynniki		Aparatura	
Smalec	900 g	Garnek emaliowany z pokrywą	5 l
Olej kokosowy	100 g	Łopatka drewniana	
Wodorotlenek sodowy	142 g		
Sól kuchenna	140 g		

W garnku emaliowanym poj. 5 l (*2*) umieszcza się 900 g smalcu, 100 g cleju kokosowego (*3*) i ogrzewa na słabym płomieniu, aż stopiony tłuszcz osiągnie temperaturę 80°, po czym silnie mieszając dodaje się powoli 430 ml 33-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Po dodaniu całej ilości ługu miesza się powstałą masę jeszcze przez 30 min., po czym nakrywa garnek pokrywą i gotuje przez dalsze 3—4 godz. (*4*), aż wzięte na łopatkę mydło spływając z niej tworzy nitki, a na łopatce zastyga na jednolitą przezroczystą masę. Dobre mydło powinno w tym stadium zawierać ok. 0,35% wolnego wodorotlenku sodowego (*5*).

Nie przerywając ogrzewania przystępuje się do wysolenia mydła. W tym celu do gotującej się mieszaniny wlewa się powoli silnie mieszając 400 ml gorącego stęż. roztworu soli kuchennej (140 g soli w 400 ml wody). Po zagotowaniu przykrywa się naczynie i pozostawia na noc (*6*).

Otrzymane mydło oddziela się od ługów pomydlanych, kraje na odpowiedniej wielkości kawałki i suszy.

Wydajność: 100%.

Ciało stałe barwy żółtawej, mięknie podczas ogrzewania, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu.

Uwagi

1. COR oznacza rodnik kwasu palmitynowego, stearynowego lub oleinowego.

2. Objętość naczynia musi być duża ze względu na silne pienienie się mieszaniny w czasie zmydlania.

3. Smalec wieprzowy z 10-proc. dodatkiem oleju kokosowego daje dobrze pieniące się mydło wysokiej jakości, nierozmiękające w wodzie. Do wyrobu mydła można użyć również innych tłuszczów pamiętając jednak o tym, że liczba zmydlenia, a więc potrzebna do zmydlenia ilość wodorotlenku sodowego ulegnie zmianie. Liczbę zmydlenia danego tłuszczu do-

kładnie oznacza się analitycznie; w praktyce przyjmuje się średnie liczby zmydlenia:

Tłuszcz	Liczba zmydlenia (mg NaOH/1 g tłuszczu)
Łój	138—143
Smalec	139—140
Olej kokosowy	181,4—188,2
Olej palmowy	140—146,8
Olej rycynowy	125,7—130,7
Olej z orzeszków ziemnych (arachidowy)	132,5—140,7

4. W razie odparowania wody, należy jej ubytek uzupełnić dolewając odpowiednią ilość wody wrzącej. Mydło łatwo się przypieka należy więc ogrzewać roztwór ostrożnie i dobrze mieszać.

5. Niedobór ługu powoduje niecałkowite zmydlenie tłuszczu. Otrzymane w ten sposób mydło źle się pieni, po pewnym zaś czasie nabiera nieprzyjemnego zapachu zjełczałego tłuszczu. W razie użycia nadmiaru ługu mydło jest kruche, podczas użycia może spowodować nawet poważne uszkodzenia skóry. Oznaczenie ilości wolnego ługu w mydle wykonywa się analitycznie przez miareczkowanie 5—10 g mydła rozpuszczonego w 50—100 ml alkoholu 0,1 n mocnym kwasem wobec fenoloftaleiny. W praktyce mydlarskiej powszechnie stosowana jest tak zwana „próba na język". Kawałek mydła dotknięty końcem języka powinien wywołać uczucie bardzo lekkiego szczypania. Zbyt mocne szczypanie czy też pieczenie jest oznaką, że w mydle jest zbyt wiele wolnego ługu. W takim przypadku do gotowanego mydła należy dodać odpowiednią ilość tłuszczu.

Niedobór ługu wykrywa się za pomocą próby na fenoloftaleinę. Kawałek mydła zwilża się kroplą alkoholowego roztworu fenoloftaleiny, przy czym powinno nastąpić słabe zaróżowienie. Jeśli barwa różowa nie występuje, należy dodać do gotującego się mydła małą ilość ok. 30-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Następną próbę na fenoloftaleinę można robić po 20—30 min. gotowania i mieszania.

Mydło w tym stadium powinno być bardziej alkaliczne, aniżeli jest to dopuszczalne dla gotowego produktu. Nadmiar ługu zostanie usunięty w czasie wysalania, pozostałe ślady wodorotlenku przechodzą powoli w węglany podczas suszenia mydła. Gotowy produkt nie może zawierać więcej niż 0,03% wodorotlenku sodowego oraz 0,04% węglanu.

6. Po 15 min. jednorodna masa powinna zacząć się rozdzielać. Gdyby to nie następowało, należy dodać jeszcze małą ilość stęż. roztworu soli kuchennej i zagotować.

Otrzymane w ten sposób mydło nosi nazwę mydła ziarnistego.

Glicerynę znajdującą się w ługach pomydlanych można wyodrębnić przez destylację frakcyjną pod zmniejszonym ciśnieniem.

208. MOCZNIK

Opracował J. Ciechanowski

$$CaN \cdot C{\equiv}N + H_2SO_4 \longrightarrow H_2N \cdot C{\equiv}N + CaSO_4$$

$$H_2N \cdot C{\equiv}N + H_2O \longrightarrow H_2N \cdot CO \cdot NH_2$$

Odczynniki			Aparatura	
Cyjanamidek wapniowy (azotniak)		100 g	Zlewka grubościenna	2 l
Kwas siarkowy, roztwór 24-proc.		550 g	Kolba kulista	150 ml
Tlenek wapnia, techn.		15 g	Kolba Claisena	2,5 l
Alkohol etylowy	(100 ml)	81.6 g	Kolba Claisena	1,5 l
Sól kuchenna		100 g	Zlewka	200 ml
Kwas solny			Mieszadło mechaniczne	
Lód			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	
			Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W grubościennej zlewce poj. 2 l umieszcza się 500 g potłuczonego lodu i 300 ml wody. Do mieszaniny tej wprowadza się powoli, energicznie mieszając, 100 g (1,25 mola) sproszkowanego cyjanamidku wapniowego. Temperatura powstałej zawiesiny nie powinna przekraczać $+8^0$. Zlewkę okłada się lodem z solą i dodaje stopniowo powoli ok. 500 g oziębionego do temp. 0^0 24-proc. kwasu siarkowego (*1*) aż do zaniku zasadowego odczynu wobec fenoloftaleiny przestrzegając, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła $+10^0$. Powstały roztwór cyjanamidu odsącza się na lejku sitowym od siarczanu wapniowego i nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, a osad przemywa dwukrotnie zimną wodą. Połączone przesącze zakwasza się 45 g 24-proc. kwasu siarkowego i zagęszcza na łaźni wodnej o temp. 80^0 pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok. 500 ml. Otrzymany roztwór oziębia się i zobojętnia za pomocą wapna gaszonego, otrzymanego przez zlasowanie tlenku wapnia (ok. 10—15 g). Osad odsącza się i przemywa dobrze wodą; połączone przesącze zakwasza się lekko kwasem solnym i odparowuje do sucha z łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem w możliwie niskiej temperaturze. Masę pozostałą w kolbie rozpuszcza się w ok. 60 ml wrzącego alkoholu i odsącza od nierozpuszczonego siarczanu wapniowego, który przemywa się jeszcze dokładnie wrzącym alkoholem. Przesącze łączy się i ziębi; krystalizuje mocznik. Przez zagęszczenie ługu pokrystalicznego można otrzymać drugi rzut kryształów.

Wydajność: ok. 14 g (ok. 19% wyd. teor.).

Mocznik krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł o *tt.* $132,7^0$ rozpuszcza się dobrze w wodzie w temp. 5^0 (78 : 100) i w temp. 25^0 (119 : 100); rozpuszcza się w 15 cz. zimnego i w 1 cz. wrzącego alkoholu.

Uwagi

1. Do wydzielenia cyjanamidu z cyjanamidku wapniowego można używać siarczanu amonowego zamiast kwasu siarkowego.

Metody otrzymywania

Mocznik otrzymuje się z cyjanamidku wapniowego i kwasu siarkowego [pat. niem. 267207; Chem. Zentr. **1913**, II, 2014; Reis, Biochem. Z. 25, 460 (1910); Baum, Biochem. Z. **26**, 330 (1910); Chem. Zentr. **1911**, II, 1393], z cyjanianu potasowego i siarczanu amonowego [Wöhler, Pog. Ann. **12**, 253 (1828); Ann. **15**, 627 (1829)] jak również cyjanamidku wapniowego i kwasu mrówkowego [Monnier, Chem. Ztg **35**, 601 (1911)].

209. KWAS FENYLOOCTOWY

Metoda a (hydroliza alkaliczna)

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + NaOH + H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COONa + NH_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek benzylu	35,1 g	Kolba kulista	500 ml
Wodorotlenek sodowy	40,0 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Zlewka	500 ml

Do kolby kulistej poj. 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 35,1 g (0,3 mola) cyjanku benzylu oraz roztwór 40 g (1 mol) NaOH w 200 ml wody. Zawartość kolby ogrzewa się na siatce do lekkiego wrzenia dopóki nie zniknie warstwa chlorku benzylu (ok. 30 min.), po czym ogrzewa się jeszcze w ciągu 1 godz. w celu ukończenia reakcji. Po oziębieniu zawartość kolby w razie potrzeby sączy się i następnie przesącz zakwasza kwasem solnym wobec papierka kongo. Wydzielony kwas fenylooctowy odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy na bibule. Po zagęszczeniu przesączu można z niego otrzymać jeszcze niewielką ilość kwasu fenylooctowego.

Wydajność 33,5 g (82,0% wyd. teor.) produktu surowego o *tt.* 71—73°.

Kwas fenylooctowy krystalizuje z wody w bezbarwnych blaszkach o charakterystycznym przenikliwym zapachu. *Tt.* 76,7°, *tw.* 265,5°; jest mało rozpuszczalny w zimnej wodzie, dobrze rozpuszczalny w gorącej wodzie oraz alkoholu i eterze.

Metody otrzymywania

Patrz prep. **210**.

210. KWAS FENYLOOCTOWY

Metoda b (hydroliza kwaśna)

Opracowała N. Porowska

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + 2\,H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH + NH_4HSO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek benzylu (patrz 151)	117 g	Kolba z trzema szyjami	750 ml
Kwas siarkowy stęż.	142 ml	lub kolba kulista z nasadką	
Kwas octowy	50 ml	Anschütza	750 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Kolba stożkowa	1 l
		Kolba Claisena	250 ml
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Mieszadło mechaniczne	

Do kolby z trzema szyjami (lub kolby kulistej z nasadką Anschütza) poj. 750 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne, wprowadza się 117 g (1 mol) cyjanku benzylu, 150 ml wody i 50 ml kwasu octowego; następnie mieszając dodaje się 142 ml stęż. kwasu siarkowego. Zawartość kolby ogrzewa się na siatce z azbestem w ciągu 2 godz. Mieszaninę studzi się stale mieszając, wlewa do kolby 340 ml zimnej wody i doprowadza do temperatury pokojowej. Surowy kwas fenylooctowy sączy się na lejku sitowym, przemywa kilkakrotnie zimną wodą. Osad przenosi się do kolby stożkowej poj. 1 l i dekantuje się kilkakrotnie gorącą wodą. Woda z przemywania zawiera nieco kwasu fenylooctowego, który po ostudzeniu odsącza się i łączy z główną frakcją. Surowy kwas fenylooctowy topi się, usuwa się resztę wody i wlewa do kolby Claisena poj. 250 ml. Pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje najpierw reszta wody i niewielka ilość niezmienionego cyjanku benzylu. Kwas fenylooctowy należy zbierać w temp. $132—134^0{}_7$, $142—144^0{}_{12}$. *Tt.* 76—77°.

Wydajność: 102 g (75% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Ogólna metoda otrzymywania kwasu fenylooctowego polega na kwaśnej [W. Staedel, Ber. **19,** 1950 (1886); Org. Synth. Coll. Vol. I, 436 (1946)] lub zasadowej [S. Cannizzaro, Ann. **96,** 247 (1855); F. Bodroux, Compt. rend. **151,** 236 (1910)] hydrolizie cyjanku benzylu. Hydroliza kwaśna przebiega łagodniej i jest lepiej opracowana. Poza tym kwas fenylooctowy można otrzymać z chlorku benzylomagnezowego i dwutlenku węgla [P. Austin i J. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **54,** 655 (1932)] oraz przez katalityczne uwodornienie kwasu migdałowego [N. Zieliński, K. Packendorff i L. Leder — Packendorff, Ber. **67,** 301 (1934)].

211. KWAS p-NITROCYNAMONOWY

Opracowali St. Benbenek i St. Malinowski

$$p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot CN \xrightarrow[HCl]{H_2O} p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitryl kwasu p-nitrocynamonowego (patrz 273)	2 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas solny stęż.	30 ml	Kolba stożkowa	100 ml
Wodorotlenek sodowy	6 g	Lejek sitowy	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 2 g (0,012 mola) nitrylu kwasu p-nitrocynamonowego, 30 ml stęż. kwasu solnego, 15 ml wody i ogrzewa się w przeciągu 8 godz. do wrzenia. Po 4 godz. ogrzewania osad zmienia zabarwienie z żółtego na szare. Po 8 godz. ogrzewania zawartość kolby pozostawia się w temp. pokojowej na przeciąg 12 godz. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym i rozpuszcza na gorąco w roztworze 20 ml 30-proc. wodorotlenku sodowego. Część osadu nie rozpuszcza się, całość przesącza się przez lejek sitowy i do przesączu dodaje się roztwór 50-proc. kwasu siarkowego do uzyskania odczynu kwaśnego. Wydzielony szaroniebieski osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa 5-krotnie wodą i suszy w temp. 90°; osad rozpuszcza się na gorąco w 50 ml alkoholu etylowego i odstawia na 12 godz. do krystalizacji. Kwas odsącza się na lejku sitowym i suszy w temp. 100°.

Wydajność: 0,7 g kwasu p-nitrocynamonowego (32% wyd. teor.); są to szarożółte igły o *tt.* 283—284°.

Metody otrzymywania

Kwas p-nitrocynamonowy otrzymuje się przez kondensację aldehydu p-nitrobenzoesowego z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodowego [F. J. Alway, Bonner, Ann. **32**, 392 (1904)], przez nitrowanie kwasu cynamonowego obok izomeru orto [A. Mitscherlich, J. prakt. Chem. (1) **22**, 193 (1841)], przez kondensację aldehydu p-nitrobenzoesowego z kwasem malonowym w obecności aniliny w alkoholu etylowym [E. Knoevenagel, Ber. **31**, 21612 (1899)].

212. KWAS β-(p-TOLILOSULFONYLO)-PROPIONOWY

Opracował J. Michalski

$$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN \xrightarrow{HOH} p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Tolilo-β-cyjanoetylosulfon (patrz 228)	2,1 g	*Kolba kulista*	*100 ml*
Kwas solny 20-proc.	35 ml	Chłodnica zwrotna	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Do kolby kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wprowadza się mieszaninę 2,1 g p-tolilo-β-cyjanoetylosulfonu i 35 ml 20-proc. kwasu solnego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 2 godz. Kolbę zostawia się przez kilka godzin w lodówce. Wytrącone kryształy sączy się (najlepiej na lejku z dnem porowatym) i przemywa małą ilością 20-proc. kwasu solnego. Surowy kwas β-(p-tolilosulfonylo)-propionowy oczyszcza się przez krystalizację z możliwie małej ilości wody. Otrzymane kryształy sączy się na lejku sitowym, przemywa kilkoma kroplami wody i suszy w eksykatorze próżniowym nad wodorotlenkiem sodowym.

Wydajność: 1,9 g (82% wyd. teor.).

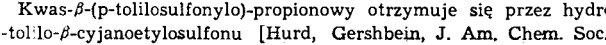
Produkt ma postać bezbarwnych igiełek o *tt.* 111—112°.

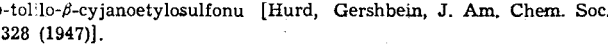
Metody otrzymywania

Kwas-β-(p-tolilosulfonylo)-propionowy otrzymuje się przez hydrolizę p-tolilo-β-cyjanoetylosulfonu [Hurd, Gershbein, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2328 (1947)].

213. p-NITROANILINA

Opracowali J. Beer i St. Lewak





Odczynniki		Aparatura	
p-Nitroacetanilid (patrz **33**)	20 g	Kolba kulista	200 ml
Kwas siarkowy 25-proc.	75 ml	Łaźnia piaskowa	
Wodorotlenek sodowy 10-proc.	ok. 250 ml	Zlewka	500 ml
		Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	

W kolbie kulistej poj. 200 ml ogrzewa się na łaźni piaskowej 20 g p-nitroacetanilidu z 75 ml 25-proc. kwasu siarkowego. Roztwór przybiera barwę pomarańczową. Hydrolizę uważa się za zakończoną z chwilą, gdy cały p-nitroacetanilid przejdzie do roztworu. Z przesączonego roztworu siarczanu p-nitroaniliny strąca się w zlewce wolną zasadę przez dodanie 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego aż do odczynu wyraźnie zasadowego. Po odsączeniu osad krystalizuje się z wrzącej wody, sączy i suszy w suszarce w temperaturze nie przewyższającej 60°.

Wydajność: 15 g p-nitroaniliny (89% wyd. teor.).

Produkt ma postać żółtych igieł o *tt.* 147°. p-Nitroanilina rozpuszcza się w alkoholu, eterze i benzenie; łatwo sublimuje.

Metody otrzymywania

p-Nitroanilinę otrzymuje się przez hydrolizę p-nitroacetanilidu kwasem siarkowym [F. Beilstein, A. Kurbatow, Ż. russ. fiz. chim. obszcz. **11**,

375 (1879)], z p-bromonitrobenzenu przez działanie alkoholowego roztworu amoniaku [J. F. Walker, T. Zincke, Ber. **5**, 114 (1872)], przez redukcję p-dwunitrobenzenu siarczkiem amonowym [A. Rinne, T. Zincke, Ber. **7**, 871 (1874)] lub nitrowanie siarczanu aniliny kwasem azotowym [H. Hübner, Ber. **10**, 1716 (1877); Ann. **208**, 299 (1881)].

214. KWAS p-AMINOBENZOESOWY

(P. A. B.)

Opracował H. Weyna

$$p\text{-AcHN}\cdot C_6H_4\cdot COOH + H_2O + HCl \longrightarrow p\text{-HCl}\cdot H_2N\cdot C_6H_4\cdot COOH + AcOH$$

$$p\text{-HCl}\cdot H_2N\cdot C_6H_4\cdot COOH + AcONa \longrightarrow p\text{-}H_2N\cdot C_6H_4\cdot COOH + AcOH + NaCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas p-acetyloaminobenzoesowy (patrz 127)	134 g	Kolba kulista	1 l
Kwas solny 15-proc. ch. cz.	500 ml	Chłodnica zwrotna	
Octan sodowy ch. cz.	60 g	Zlewka	500 ml
		Parownica porcelanowa	
		Łaźnia wodna	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

A. Chlorowodorek kwasu p-aminobenzoesowego

134 g (0,75 mola) kwasu p-acetyloaminobenzoesowego ogrzewa się z 500 ml 15-proc. kwasu solnego w kolbie kulistej poj. 1 l w ciągu 1,5 godz. pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany przezroczysty roztwór chłodzi się w lodówce. Wytrącony po ostygnięciu chlorowodorek kwasu p-aminobenzoesowego odsącza się szybko na lejku sitowym i przemywa niewielką ilością lodowatej wody. Przesącz zagęszcza się przez odparowanie na łaźni wodnej (do chwili pojawienia się pierwszego kryształka osadu), po czym ochładza się silnie, odsącza wytrąconą drugą frakcję kryształów, przemywa, jak poprzednio (*1*), i wreszcie suszy (*2*).

Wydajność: 114 g (88% wyd. teor.).

Chlorowodorek kwasu p-aminobenzoesowego ma postać żółtawych igieł łatwo rozpuszczalnych w wodzie.

B. Kwas p-aminobenzoesowy

114 g (0,66 mola) chlorowodorku kwasu p-aminobenzoesowego rozpuszcza się w zlewce w małej ilości wody, po czym do roztworu dodaje się powoli nasyc. roztworu octanu sodowego aż do chwili ukończenia wydzielania się osadu. Otrzymane drobne kryształki kwasu p-aminobenzoesowego odsącza się na lejku sitowym, wyciska dokładnie i przemywa małą ilością lodowatej wody (*3*). Produkt odbarwia się węglem

aktywnym i przekrystalizowuje z gorącej wody, po czym odsącza się i suszy (*4*).

Wydajność: 84 g (83% wyd. teor.).

P. A. B. krystalizuje w długich elastycznych igłach o zabarwieniu lekkożółtym lub żółtoróżowym i tt. 186°C. Jest on rozpuszczalny w wodzie, etanolu i eterze.

Uwagi

1. Czynność tę można powtórzyć jeszcze raz, przy czym otrzymaną trzecią frakcję produktu należy przekrystalizować z wrzącej wody.

2. Preparatu, który ma być użyty bezpośrednio do dalszej przeróbki na kwas p-aminobenzoesowy, nie trzeba suszyć.

3. W przesączu należy sprawdzić, czy strącenie kwasu było całkowite.

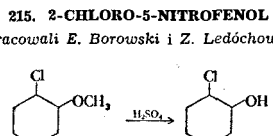
4. Bardzo czysty produkt można otrzymać przez ponowne rozpuszczenie otrzymanego kwasu p-aminobenzoesowego w roztworze wodorotlenku sodowego i następnie przez wytrącenie z roztworu soli wolnego kwasu przez dodanie lod. kwasu octowego.

Metody otrzymywania

Oprócz podanej metody, w której produktem wyjściowym do otrzymania kwasu p-aminobenzoesowego jest p-toluidyna (patrz prep. **127**, kwas p-acetyloaminobenzoesowy), [A. F. Hoffmann, Ber. **9**, 1303 (1876); Keiser, Ber. 18, 2943 (1885)]; stosuje się również utlenianie p-nitrotoluenu mieszaniną chromową (kwasem chromowym) na kwas p-nitrobenzoesowy; kwas ten redukuje się następnie siarczanem żelazawym w stężonym amoniaku [Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 392 (1946)].

215. 2-CHLORO-5-NITROFENOL

Opracowali E. Borowski i Z. Ledóchowski



Odczynniki		Aparatura	
2-Chloro-5-nitroanizol (patrz **168**)	77,5 g	Zlewka	2 l
Kwas siarkowy stęż.	542 g	Kolba kulista	500 ml
Lód		Łaźnia wodna	
Węgiel aktywny		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 0,5 l umieszcza się 77,5 g (0,5 mola) 2-chloro-5-nitroanizolu, wlewa 542 g stęż. kwasu siarkowego i umieszcza naczynie

na wrzącej łaźni wodnej. Kolba powinna być tak głęboko zanurzona, aby temperatura mieszaniny była możliwie bliska temperaturze łaźni. Po 2,5-godzinnym ogrzewaniu powoli wlewa się, jednocześnie bardzo energicznie mieszając, jasnobrązowy roztwór do 2 l wody z tłuczonym lodem. Wydziela się żółty osad. Mieszaninę pozostawia się w spokoju na okres 0,5 godz., po czym osad odsącza się na lejku sitowym i suszy. Otrzymany jasnożółty, krystaliczny produkt oczyszcza się przez krystalizację z wody z dodatkiem węgla aktywnego.

Wydajność: 112 g (80% wyd. teor.).

2-Chloro-5-nitrofenol słabo rozpuszcza się w wodzie wrzącej, natomiast nie rozpuszcza się w wodzie zimnej. Ma postać jasnożółtych igiełek o *tt.* 119°.

Metody otrzymywania

2-Chloro-5-nitrofenol otrzymuje się z 2-amino-5-nitroanizolu przez zamianę grupy aminowej na chlor metodą Sandmeyera [Van Erp, J. prakt. Chem. **127**, 28 (1930)] i następne odmetylowanie; można go otrzymać również metodą Sandmeyera z 5-nitro-2-aminofenolu [Meldola, Walcott, Wray, J. Chem. Soc. **69**, 1326 (1896)]. Metoda druga jest znacznie mniej korzystna z uwagi na łatwość utleniania się grup NH_2 i OH w położeniu orto podczas dwuazowania, przez co otrzymuje się mniejszą wydajność.

216. ALDEHYD BENZOESOWY

Opracował J. Kulesza

$$C_6H_5CH_3 + 2\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + 2\,HCl$$

$$C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[CaCO_3]{H_2O} C_6H_5CHO$$

Odczynniki		**Aparatura**	
Toluen	46 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Chlor		4 płuczki	
Węglan wapniowy strącony lub		Chłodnica zwrotna	
kreda szlamowana	150 g	Kolba kulista z długą szyją	1,5 l
Eter	200 ml	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Węglan sodowy bezw.	75 g	Aparat Kippa do CO_2	
Chlorek wapniowy	10 g	Łaźnia olejowa	
Kwas solny		Rozdzielacz	1 l
Kwaśny siarczyn sodowy	80 g	Słoik szklany z korkiem	200 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolba destylacyjna	100 ml
		Rurki szklane	
		Łaźnia wodna	

Do 46 g (0,5 mola) wrzącego suchego toluenu wprowadza się, podobnie jak przy otrzymywaniu chlorku benzylu (prep. 5 i 6), suchy chlor tak długo aż przyrost masy osiągnie 39 g, a temperatura wrzącej cieczy wzrośnie do 187°. Surowy chlorek benzylidenu przelewa się do 1,5 l kolby kulistej z długą szyją, zadaje 500 ml wody i 150 g strąconego węglanu wapniowego (lub kredy szlamowanej) i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godz. na łaźni olejowej do temp. 130° (termometr w łaźni). Jednocześnie w ciągu tego czasu, w celu zapobieżenia utlenianiu się aldehydu benzoesowego, do kolby wprowadza się słaby strumień dwutlenku węgla.

Po ukończeniu reakcji z tej samej kolby oddestylowuje się aldehyd benzoesowy z parą wodną (*1*). Produkt reakcji ekstrahuje się trzema porcjami po 50 ml eteru, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik z łaźni wodnej. Surowy aldehyd przelewa się do słoika szklanego i zadaje stopniowo nasyc. roztworem kwaśnego siarczynu sodowego (*2*). Po każdym dodaniu porcji roztworu soli mineralnej słoik zatyka się korkiem i mocno wstrząsa. Gdy powstanie krystaliczna papka i nie wyczuwa się już woni aldehydu, produkt przyłączenia kwaśnego siarczynu do aldehydu odsącza się na lejku sitowym i przemywa niewielką ilością eteru. W celu wyodrębnienia wolnego aldehydu krystaliczny osad wprowadza się do nadmiaru roztworu węglanu sodowego i ekstrahuje trzema porcjami eteru po 50 ml (użyć eteru z poprzedniej ekstrakcji). Wyciąg eterowy przemywa się kolejno roztworem węglanu sodowego i wodą, a następnie suszy niewielką ilością chlorku wapniowego. Eter oddestylowuje się z łaźni wodnej i pozostałość poddaje destylacji frakcyjnej zbierając aldehyd benzoesowy w temp. 178—180°.

Wydajność: 36 g (70% wyd. teor. w stosunku do toluenu).

Uwagi

1. Z pozostałości w kolbie wyodrębnia się kwas benzoesowy będący produktem ubocznym. W tym celu osad odsącza się na gorąco na lejku sitowym i przesącz zadaje stęż. kwasem solnym (papierek kongo). Po oziębieniu wydziela się kwas benzoesowy w postaci błyszczących blaszek. Po odsączeniu na lejku sitowym przekrystalizowuje się go z wrzącej wody. *Tt.* tego kwasu wynosi 121°.

2. Zaleca się użycie świeżo sporządzonego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego przez nasycenie wodnego roztworu wodorotlenku sodowego gazowym dwutlenkiem siarki w obecności paru kropli alkoholowego roztworu fenoloftaleiny (aż do odbarwienia się wskaźnika).

Metody otrzymywania

Aldehyd benzoesowy otrzymuje się przez utlenianie toluenu dwutlenkiem manganu w obecności kwasu siarkowego [H. D. Law, F. M. Perkin,

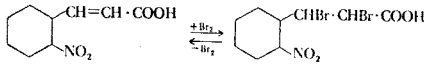
J. Chem. Soc. **91,** 261 (1907)], przez katalityczne utlenianie par toluenu [N. A. Orłow, Ż. fiz. chim. obszcz. **40,** 656 (1908); Ch. Field, G. Owen, pat. ang. 265672 (1925)] lub przez katalityczne uwodornienie chlorku benzoilu [C. Weygand, W. Meusel, Ber. **76,** 503 (1943)], albo przez działanie tlenku węgla na benzen w obecności chlorowodoru, chlorku miedziawego i chlorku glinowego [A. N. Reformacki, Ż. fiz. chim. obszcz. **33,** 155 (1901)] lub też w obecności chlorku glinowego z dodatkiem 1% chlorku tytanowego [F. W. Guthle, pat. am. 1939005].

XXVI. REAKCJE PRZYŁĄCZANIA

Opracował St. Bitny-Szlachto

PRZYŁĄCZANIE CHLOROWCÓW DO PODWOJNEGO WIĄZANIA

Chlor i brom reagują na ogół bardzo łatwo ze związkami etylenowymi tworząc produkty przyłączenia. W niektórych przypadkach reakcja zachodzi jednak opornie prowadząc do stanu równowagi, jak np. w reakcji



W takich przypadkach zastosowanie światła, zmiana rozpuszczalnika, zwiększenie stężenia chlorowca w roztworze, podwyższenie temperatury i ciśnienia albo zastosowanie katalizatorów, jak np. chlorowcowodorów lub wody, ułatwia nieraz w znacznym stopniu przeprowadzenie reakcji.

Najlepszą metodą przyłączenia chloru i bromu do gazowych węglowodorów olefinowych jest sposób polegający na prowadzeniu reakcji w środowisku tej chlorowcopochodnej, która stanowi cel syntezy. Tak np. chlorek etylenu otrzymuje się wprowadzając etylen i chlor do chłodzonego lodem chlorku etylenu. Należy przy tym zwracać uwagę, aby w mieszaninie reakcyjnej nie było nadmiaru chlorowca, gdyż z wyjątkiem dwuchlorowcoetanów, inne dwuchlorowcoparafiny ulegają łatwo dalszemu działaniu chloru lub bromu.

Przyłączenie chlorowców do związków olefinowych ciekłych i stałych przeprowadza się w roztworze siarczku węgla, czterochlorku węgla, chloroformu, eteru lub lod. kwasu octowego. Przyłączanie chloru wykonuje się najczęściej w czterochlorku węgla. Przyłączanie bromu do terpenów udaje się także w mieszaninie alkoholu i eteru [Wallach, Ann. **227**, 280 (1885)], Godlewski, Ber. **32**, 2304 (1899)]. Dawkowanie chlorowca w przypadku bromu nie nastręcza trudności, dawkowanie chloru w warunkach laboratoryjnych jest nieco trudniejsze. Polega ono na pomiarze szybkości przepływu strumienia chloru lub na kontroli przyrostu masy mieszaniny reakcyjnej. Dorodny sposób otrzymania małych ściśle określonych ilości chloru polega na zadaniu odważonej ilości nadmanganianu potasowego stęż. kwasem solnym [Gräbe, Ber. **35**, 2754 (1902)].

Reakcja przyłączania bromu do wiązania etylenowego ma szerokie zastosowanie w analizie chemicznej do wykrywania wiązań etylenowych

i acetylenowych, a także do oznaczeń ilościowych. Próba jakościowa: 0,1 g badanej substancji zadaje się 2 ml czterochlorku węgla i kroplami dodaje się 5-proc. roztwór bromu w czterochlorku węgla. Odbarwienie roztworu bromu bez jednoczesnego wydzielania bromowodoru świadczy o obecności wiązania nienasyconego.

W celu przyłączenia chloru do wiązań etylenowych można użyć także chlorku sulfurylu w obecności niewielkich ilości lod. kwasu octowego [Norris i inni, Ber. **43**, 2949 (1910)]. Zastosowanie chlorku sulfurylu pozwala czasem na przyłączenie chloru do takich wiązań etylenowych, które z chlorem reagują opornie lub nie reagują zupełnie.

Przyłączanie chlorowców do sprzężonych wiązań podwójnych wykonuje się tak samo jak przyłączanie do zwykłych wiązań etylenowych. Reakcja przebiega w dwóch etapach. Obecność grup karboksylowych i arylowych w pozycjach 1,4 powoduje odchylenie od zasady, że addycja chlorowca następuje najpierw w położeniu 1,4, gdyż wtedy reagują pozycje 1,2 lub 3,4 [Auwers, Heyna, Ann. **434**, 140 (1923); Auwers, Müller, Ann. **434**, 165 (1923)].

R_1	R_2	R_3	R_4	$R_1R_2C{=}CH{-}CH{=}CR_3R_4$	Pozycja addycji
CH_3	H	COOH	H	Kwas sorbinowy	1,2
C_6H_5	H	COOH	H	Kwas cynamylidenooctowy	3,4
H	H	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	Estry kwasu krotonylideno-malonowego	1,2
C_6H_5	H	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	Estry kwasu cynamylideno-malonowego	3,4

Obecność arylu lub grupy karboksylowej w cząsteczce etylenu zmniejsza wybitnie zdolność przyłączania chlorowca [Sudborough, J. Chem. Soc. **97**, 715, 2415 (1910); Wiliams, J. Chem. Soc. **1928**, 344]. Wpływ arylów jest przy tym silniejszy niż grupy karboksylowej. Obecność w cząsteczce etylenu trzech lub czterech podstawników, jak chlorowców, arylów, grup: CN, COOH, COOR utrudnia a nawet uniemożliwia przyłączanie chlorowców. Tak na przykład nie przyłączają bromu kwas 4,4,4-trójchlorokrotonowy. [Auwers, Wissebach, Ber. **56**, 732 1923)], sym.-dwubromodwufenyloetylen, 1,1-dwufenylo-2-bromoetylen, czterofenyloetylen [Bauer, Ber. **37**, 3317 (1904)], kwas benzylidenomalonowy [Claisen, Ann. **218**, 140 (1883)], kwas benzylidenocyjanooctowy i jego estry [Carrich, J. prakt. Chem. **45**, 500 (1892); Liebermann, Ber. **28**, 143 (1895)].

Pod wpływem światła słonecznego lub lampy kwarcowej można niekiedy przeprowadzić takie reakcje przyłączenia chlorowca, które w ciem-

ności zupełnie nie zachodzą albo zachodzą z małą wydajnością. Np. kwas 9-fenylo-o-nitrocynamonowy w ciemności przyłącza 4% bromu, na świetle zaś 34% [Bauer, Moser, Ber. **40**, 922 (1907)]. Benzen traktowany na zimno chlorem lub roztworem podchlorynu sodowego przyłącza sześć atomów chloru [Faraday, Ann. de Chim. et de Phys. [2], **30**, 274 (1825); van der Linden, Ber. **45**, 231, (1912); Matthews, J. Chem. Soc. **59**, 166 (1881)]. Odwrotnie hamujący wpływ światła na reakcję addycji chlorowca zauważono na przykładzie przyłączania bromu do kwasu o-nitrocynamonowego [Müller, Ann. **212**, 128 (1882)].

W przeciwieństwie do chloru i bromu jod wykazuje małą skłonność do reakcji przyłączania: nieliczne tylko związki olefinowe, jak np. alkohol allilowy i styren, dają stosunkowo łatwo dwujodopochodne [Hübner, Leilmann, Ber. **14**, 207 (1881)]. Natomiast łatwo zachodzi jodowanie za pomocą chlorku jodu. Sposób ten stosuje się do oznaczania tzw. liczby jodowej.

Fluor z węglowodorami nienasyconymi reaguje zbyt energicznie, zawsze więc obok produktów przyłączenia powstają duże ilości produktów podstawienia [Millen, Ind. Eng. Chem. **39**, 401 (1947)]. Rozcieńczenie fluoru gazem obojętnym znacznie ułatwia reakcję przyłączenia. Zamiast fluoru używa się także fluorowodoru, który w obecności węglowodoru nienasyconego ulega pod wpływem CO_2, O_3 lub MnO_2 utlenieniu do fluoru.

PRZYŁĄCZANIE CHLOROWCÓW DO WIĄZANIA ACETYLENOWEGO

Reakcja ta przebiega etapami, w pierwszym stadium powstaje mieszanina cis- i trans-dwuchlorowcopochodnych, które następnie tworzą czterochlorowcopochodne

$$-C\equiv C- \xrightarrow{X_2} -CX=CX- \xrightarrow{X_2} -CX_2-CX_2- \quad (X=Cl \text{ lub } Br)$$

Wynik reakcji zależy od: 1. rodzaju użytego chlorowca, 2. charakteru grup sąsiadujących z wiązaniem acetylenowym, 3. warunków reakcji (światła, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury i ciśnienia).

Reakcja chloru z węglowodorami acetylenowymi początkowo zachodzi bardzo opornie, po pewnym czasie przebiega jednak wybuchowo. Zastosowanie katalizatorów ułatwia przyłączenie chloru i łagodzi przebieg reakcji. Jako katalizatorów używa się $SbCl_5$ [Berthelot, Jungfleisch, Compt. rend. **69**, 542 (1869)], Fe, $FeCl_3$ [pat. jap. 9078 (1931); pat. ang. 25967] oraz światła. Najlepiej jest stosować metodę polegającą na jednoczesnym wprowadzaniu chloru i gazowego węglowodoru acetylenowego w obecności katalizatora do rozpuszczalnika, którym jest odpowiednia chlorowcopochodna (por. chlorowanie gazowych węglowodorów etylenowych). Do ciekłych i stałych związków acetylenowych przyłącza się chlor w rozpuszczalnikach, np. w $CHCl_3$, CH_3OH, CCl_4 lub nawet w wodzie. Chlorowanie alkinów

w obecności katalizatorów żelazowych w temp. ponad 100° daje obok produktów przyłączania także produkty podstawienia [Suchniewicz, Komutin, Dawidowa, Inst. Prikł. Chim. ZSRR, **24**, 54 (1935), Faworski, Margules, Dawidowa, l. c. **24**, 47 (1935)].

Przyłączenie bromu do alkinów zachodzi bardzo łatwo pod wpływem bromu lub jego roztworów. Powstają mieszaniny dwu- i czterobromopochodnych [Sabanajew, Ann. **178**, 109 (1879)]. Bromowanie acetylenu następuje także i w wodnym roztworze [Pawłow, Riasancew, pat. radz. 33535 (1933)].

Przyłączenie jodu do alkinów przebiega trudniej niż chloru i bromu, reakcja ustaje po związaniu dwóch atomów jodu. Przyłączenie jodu do acetylenu zachodzi dopiero w temp. ponad 100°, a najlepiej w temp. 140—160° [Keiser, J. Am. Chem. Soc. **21**, 261 (1899)]. Stosunkowo łatwo, już w temperaturze pokojowej, następuje reakcja pomiędzy związkami acetylenowymi a bromkiem jodu [Sabanajew, Ann. **216**, 263-6 (1883)]. Obecność grupy karboksylowej w cząsteczce acetylenu utrudnia przyłączanie chlorowców. Kwas acetylenodwukarboksylowy i kwas fenylopropiolowy przyłączają tylko dwa atomy bromu.

PRZYŁĄCZANIE CHLOROWCOWODORÓW

Jodowodór i bromowodór przyłączają się łatwiej do wiązania etylenowego niż chlorowodór i fluorowodór. Atom chlorowca przyłącza się przeważnie do atomu mniej uwodornionego [Markownikow, Ann. **153**, 256 (1870); Butlerow, Ann. **145**, 274 (1868)]. Obok reakcji głównej przebiega jednak zawsze reakcja uboczna, polegająca na odwrotnym przyłączaniu [Ipatiew, Ogonowskij, Ber. **36**, 1988 (1903); Ipatiew, Dechanow, Ż. fiz. chim. obszcz. **36**, 659 (1904)]. Odchylenie od zasady Markownikowa staje się regułą, jeżeli reakcja przebiega w obecności tlenu lub nadtlenków [Kharasch i inni, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2468, 2521, 2531 (1933); **56**, 1782, 244, 1212, 1642 (1934)]. Obecność grup karboksylowych lub karbonylowych w położeniu α do wiązania etylenowego kieruje chlorowiec w położenie β, a wodór w położenie α.

Reakcję przyłączenia przeprowadza się ze stężonymi roztworami chlorowcowodorów w wodzie lub w lod. kwasie octowym. Reakcje przebiegające zbyt powoli w temperaturze pokojowej wymagają ogrzania mieszaniny reakcyjnej w autoklawie lub w zatopionej rurze. Przyłączanie chlorowodoru do alkenów o małej cząsteczce można przeprowadzać także w fazie gazowej wobec katalizatorów takich jak węgiel, $AlCl_3$ i inne [pat niem. 369702 (1923); Berl, Ritter, Ber. **57**, 95 (1924)].

Przyłączanie chlorowcowodorów do wiązania acetylenowego przebiega etapami. Najpierw przyłącza się jedna cząsteczka HX i powstają pochodne

chlorku winylu, które potem z drugą cząsteczką HX reagują w myśl reguły Markownikowa. Acetylen i HCl lub HBr w zależności od warunków reakcji dają chlorek albo bromek winylu, lub chlorek, albo bromek etylidenu. Przyłączenie chlorowcowodoru przeprowadza się przez ogrzewanie pod ciśnieniem związku acetylenowego z nasyconym w temp. 0° wodnym roztworem HCl, HBr lub HJ [Bandrowski, Ber. **15**, 2702 (1882); Otto, Ann. **239**, 267 (1889)]. Wykonanie reakcji ułatwiają katalizatory, jak $HgCl_2$ [Ostromyslenskij, pat. am. 1541174, (1925)] lub Cu_2Cl_2 [Kozłow, Ż. prikł. Chim. **10**, 116 (1937)]. Przyłączenie HCl i HBr do acetylenu i jego niższych homologów przeprowadza się także w fazie gazowej w temp. 120—350° wobec chlorków lub bromków metali ciężkich, osadzonych na żelu krzemionkowym, węglu aktywnym lub azbeście. Szczególnie aktywne są chlorek i bromek rtęciowy [Wibaut, Dalfsen, Rec. trav. chim. **50**, 313 (1931); **51**, 636 (1932); **53**, 489 (1934)].

Fluorowodór przyłącza się do acetylenu i jego homologów w fazie gazowej w temp. 40—50° wobec soli rtęciowych (octan, fosforan, siarczek).

PRZYŁĄCZENIE HOCl, HOBr, HOJ

Wyżej wymienione kwasy tworzą z wiązaniem etylenowym chlorowcohydryny, a ze związkami acetylenowymi—dwuchlorowcoaldehydy i dwuchlorowcoketony. Nadmiar HOX utlenia dwuchlorowcoaldehydy do odpowiednich kwasów [Faworski, J. prakt. Chem. **51**, 533 (1895); Wittorf, Ż. fiz. chim. obszcz. **32**, 87 (1900)]. Reakcje powyższe przebiegają na ogół łatwo z wodnymi roztworami HOX. Czasem reakcji przyłączania towarzyszy wydzielenie wody, przy czym powstają związki chlorowcoolefinowe. Tak reagują np. dwumetyloizopropyloetylen i dwuizobutylen [Umnowa, Ż. fiz. chim. obszcz. **42**, 1530 (1910)]. Przyłączenie HOX przebiega w ten sposób, że grupa hydroksylowa przyłącza się do węgla mniej uwodornionego [Markownikow, Kablukow, Ann. **153**, 255 (1870), Ber. **21** ref. 179 (1888)].

Roztwory kwasu podchlorawego otrzymuje się przez wprowadzenie odpowiedniej ilości chloru do chłodzonego 8-proc. roztworu $NaHCO_3$ lub 1n Na_2CO_3. Ujemny wynik reakcji z chlorkiem barowym na węglany (po ogrzaniu) świadczy o dostatecznym wysyceniu roztworu chlorem. Jeżeli związek nienasycony jest nierozpuszczalny w wodzie, reakcję prowadzi się w zawiesinie, energicznie mieszając. Gazowe węglowodory wprowadza się zwykle pod nadciśnieniem około 73 mm Hg (płuczka z rtęcią) lub przez odpowiednio gęstą bełkotkę. Koniec reakcji poznaje się za pomocą papierka jodowoskrobiowego. Otrzymaną chlorohydrynę wydziela się z mieszaniny reakcyjnej przez ekstrakcję eterem lub przez destylację z parą wodną.

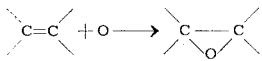
Do otrzymania chlorohydryny etylenu służy także wapno chlorowane. W tym przypadku mieszaninę etylenu i dwutlenku węgla w stosunku 5 : 3 (40 l mieszaniny gazów na godz.) wprowadza się pod nadciśnieniem ok.

73 mm Hg do zawiesiny wapna chlorowanego w wodzie (1 : 2). Według literatury patentowej z ostatnich lat można także otrzymać chlorohydryny przez jednoczesne wprowadzanie alkenu i chloru w temp. 10—11° do kwasu siarkowego o stęż. 20—80%.

Bromohydryny otrzymuje się działając bromem na związek olefinowy w środowisku wodnym w obecności Na_2CO_3 (Riiber, Berner, Ber. **54,** 1954 (1921) lub HgO [Moskiewskij, Chem. Zentr. **1899** I, 591]. Do otrzymywania etylenobromohydryny można użyć wody bromowej [Read, Williams, J. Chem. Soc. **1917**, 240].

Jodohydryny otrzymuje się przez stopniowe wprowadzanie jodu do eterowego roztworu związku nienasyconego w obecności HgO i niewielkiej ilości H_2O [Brunel, Compt. rend. **135,** 1055 (1902)].

PRZYŁĄCZANIE TLENU



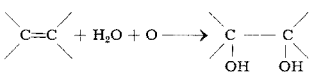
Reakcję powyższą przeprowadza się przeważnie działając kwasem nadbenzoesowym na związek etylenowy w roztworze chloroformowym. [Namietkin, Brussow, Ber. **56**, 1807 (1923); Hibbert, Burt, J. Am. Chem. Soc. **47,** 2243 (1925)].

Tlenek etylenu powstaje także już pod działaniem tlenu na etylen w fazie gazowej w obecności odpowiednich katalizatorów (srebro).

PRZYŁĄCZANIE OZONU

W celu otrzymania ozonków suche ozonowane powietrze lub ozonowany tlen (zawartość ozonu 1—15%) przepuszcza się przez roztwór związku nienasyconego w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, jak np. kwas octowy, heksan, chloroform, chlorek metylu, czterochlorek węgla, chlorek etylu. Laboratoryjna metoda otrzymywania ozonu jest podana w Org. Synth. **26,** 63—76.

PRZYŁĄCZANIE JEDNOCZESNE TLENU I WODY



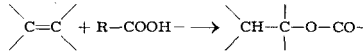
Utlenienie związków etylenowych do glikoli można przeprowadzić kilkoma metodami: 1. przez działanie wodnym roztworem $KMnO_4$ (1—3-proc.) na roztwór 0,5—2-proc. związku nienasyconego w rozpuszczalniku

organicznym, np. w acetonie lub alkoholu etylowym [Wagner, Ber. **21**, 1230, 3347 (1888); **23**, 2313 (1890); **27**, 1644 (1894); Fairbourne, Foster, J. Chem. Soc. **1926**, 3147; Riiber, Ber. **48**, 827 (1915)]; 2. przez utlenianie nadtlenkiem wodoru (30—36-proc.) w roztworze kwasu octowego [Hilditsch, J. Chem. Soc. **1926**, 1833]; 3. rzadziej przez utlenianie octanem rtęciowym [Paolini, Ber. **35**, 2994 (1902); **36**, 3575 (1903)], czterooctanem ołowiu [Dimroth, Schweizer, Ber. **56**, 1384 (1923)], chloranem sodowym w roztworze wodnym wobec OsO_4 jako katalizatora [Hofman, Ehrhardt, Schneider, Ber. **46**, 1657 (1913)].

PRZYŁĄCZANIE KWASÓW DO WIĄZANIA PODWÓJNEGO

Przyłączenie elementów wody do wiązania etylenowego następuje za pośrednictwem kwasu siarkowego i kwasów organicznych. Z kwasem siarkowym olefiny tworzą kwasy alkilosiarkowe, które poddane hydrolizie przechodzą w alkohole. W przypadku etylenu przyłączenie kwasu siarkowego zachodzi łatwo w temp. 70°, a przy użyciu kwasu siarkowego dymiącego — już w temperaturze zwykłej. Katalizatorem tej reakcji jest Ag_2SO_4 [Gluud, Schneider, Ber. **57**, 254 (1924)]. Niektóre alkeny (np. izobutylen) przyłączają także rozc. (50—70-proc.) kwas siarkowy [Butlerow, Ann. **180**, 247 (1876)].

Reakcja chloroolefin z kwasem siarkowym przebiega w ten sposób, że następuje jednocześnie przyłączenie i hydroliza. Trójchloroetylen z kwasem siarkowym (90—93-proc.) w temp. 160—180° daje kwas chlorooctowy [Simon, Chovanne, Compt. rend. **176**, 309 (1923)], a dwuchloroetylen tworzy analogicznie aldehyd chlorooctowy. Kwasy organiczne (np. kwas mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, szczawiowy, benzoesowy, salicylowy) przyłączają się także do podwójnego wiązania dając estry odpowiednich kwasów



Dla homologów etylenu reakcja ta w obecności $ZnCl_2$ jako katalizatora zachodzi w temp. 20° w ciągu 20 godz. [Kondakow, J. prakt. Chem. **48**, 479 (1894)].

PRZYŁĄCZANIE WODY DO POTRÓJNEGO WIĄZANIA

Przyłączenie elementów wody do acetylenu i jego homologów następuje pod wpływem soli rtęciowych i prowadzi do otrzymywania ketonów, a w przypadku acetylenu — do aldehydu octowego. Wykorzystuje się tu zdolność związków acetylenowych do przyłączania soli metali ciężkich. Według klasycznej metody Kuczerowa związek acetylenowy wprowadza się do stęż. roztworu chlorku rtęciowego, a wydzielony produkt addycji

hydrolizuje się na gorąco wodą [Kuczerow, Ber. **14**, 1540 (1881); **17**, 13 (1884) Wiele metod przemysłowego otrzymywania aldehydu octowego polega na zastosowaniu tej metody. Większość z nich opiera się na reakcji acetylenu z solami rtęciowymi w środowisku rozc. kwasu siarkowego. Są też próby uwodnienia acetylenu w fazie gazowej dużym nadmiarem pary wodnej. [Łozowski, Mendelewa, Naturalnyje Gazy **8**, 59 (1934)].

W laboratorium otrzymuje się aldehyd octowy wprowadzając acetylen do 96-proc. kwasu octowego z dodatkiem 3% HgO [Neunmann, Schneider, Angew. Chem. **33**, 189 (1920)].

Woda przyłącza się szczególnie łatwo do kwasów acetylenokarboksylowych i do ketonów o potrójnym wiązaniu nawet bez użycia katalizatora w obecności rozc. kwasu siarkowego. W wyniku reakcji powstają β-dwuketony lub β-ketonokwasy [Baeyer, Ber. **15**, 2705 (1882); Holt, Baruch, Ber. **26**, 838 (1893); Nef, Ann. **308**, 277 (1899)].

PRZYŁĄCZANIE KWASÓW ORGANICZNYCH DO WIĄZANIA ACETYLENOWEGO

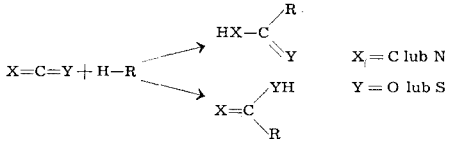
$$CH{\equiv}CH + R{-}COOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}OCO{-}R \xrightarrow{R\cdot COOH} CH_3{-}CH(OCO{-}R)_2$$

Reakcje powyższe stanowią ważną metodę otrzymywania estrów winylowych, etylidenowych i bezwodników kwasowych; stosuje się ją na skalę przemysłową. W celu przeprowadzenia reakcji wprowadza się acetylen w obecności soli rtęciowych do bezw. kwasu organicznego. Szczególnie odpowiednim katalizatorem jest sól rtęciowa kwasu sulfooctowego ($HO_3S{-}CH_2{-}COOH$), którą można otrzymać z kwasu octowego i HgO pod działaniem dymiącego kwasu siarkowego lub SO_3 w temp. 20—60° [pat. kanad. 237664 (1924)].

REAKCJE PRZYŁĄCZANIA DO UKŁADÓW NIENASYCONYCH ZAKTYWOWANYCH

Szczególnie wielką aktywność wykazują wiązania podwójne w układzie skumulowanym. Takimi wybitnie aktywnymi związkami są keteny $\diagdown C{=}C{=}O$, izocyjaniany $R{-}N{=}C{=}O$ i izotiocyjaniany $R{-}N{=}C{=}S$. $\diagup$

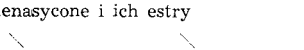
Układy te na ogół bardzo łatwo tworzą produkty przyłączenia ze związkami zawierającymi ruchliwy wodór w myśl schematu



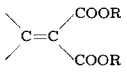
Podobnie reagują związki nienasycone zawierające podwójne lub potrójne wiązania, sprzężone z nienasyconą grupą charakterystyczną (C=O, COOH, COOR, CN, $CH_2 \cdot CN$, NO_2). Układy te nie dorównują pod względem aktywności chemicznej izocyjanianom i ketenom, lecz w specjalnych warunkach, a czasem nawet w zwykłych reagują w podobny sposób.

Układy zawierające wiązania etylenowe spotykamy w następujących typach związków:

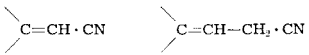
1. kwasy α,β-nienasycone i ich estry



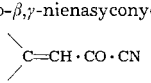
2. estry kwasów alkilidenomalonowych



3. nitryle kwasów α,β i β,γ-nienasyconych



4. nitryle kwasów α-keto-β,γ-nienasyconych



5. ketony i aldehydy α,β-nienasycone
6. α-nitroolefiny

Układy takie wykazują wprawdzie zmniejszoną aktywność względem chlorowców, lecz przyłączają łatwo związki z ruchliwym wodorem, jak np.:

1. NH_3, $R \cdot NH_2$, R_2NH, $NH_2 \cdot NH_2$, NH_2OH, laktamy, amidy i sulfonoamidy,
2. alkohole i merkaptany,
3. HCN, HX, $NaHSO_3$,
4. $CHCl_3$, $CHBr_3$,
5. benzylosulfony,
6. nitrozwiązki pierwszo- i drugorzędowe,
7. ketony i aldehydy (z wodorem przy węglu α),
8. estry i amidy kwasu malonowego oraz cyjanoacetamid,
9. cyjanek benzylu i allilu,
10. grupy metinowe i metylenowe łączące układy cyklopentadienu, indenu, fluorenu, 2-fenyloindolu.

Specjalne zastosowanie ma akrylonitryl (cyjanoetylen) do tzw. reakcji cyjanoetylowania (patrz rozdz. XXVIII).

Większość wymienionych reakcji przebiega w obecności różnych katalizatorów zasadowych, a mianowicie:

1. sód i potas oraz ich tlenki, wodorotlenki, alkoholany, wodorki, cyjanki i amidki,
2. aminy drugorzędowe: piperydyna i dwuetyloamina,
3. zasady amoniowe (triton B — wodorotlenek benzylotrójmetyloamoniowy $C_6H_5 \cdot CH_2N(CH_3)_3OH$).

Katalizatorów tych używa się w ilościach 1—5% w stosunku do substratu. Przytoczone reakcje ilustrują przykłady cyjanoetylowania, podane w odpowiednim rozdziale oraz niżej wymienione.

Kwas krotonowy i akrylowy przyłączają amoniak w temp. 140—150° w ciągu 20—24 godz. dając β-aminokwasy [Engel, Compt. rend. **106**, 1677 (1888); Fischer, Röder, Ber. **34**, 3755 (1901); Scheibler, Ber. **45**, 2272 (1912)]. Tę samą reakcję można przeprowadzić w temperaturze pokojowej wobec światła ultrafioletowego [Stoermer, Robert, Ber. **55**, 1030 (1922)].

Znacznie łatwiej, bo już w normalnej temperaturze, następuje przyłączenie NH_3 do α-β-nienasyconych ketonów [Sokołow, Łaczynow, Ber. **7**, 1387 (1871)].

Kwasy: akrylowy, krotonowy, maleinowy i fumarowy ogrzewane z alkoholanami przyłączają elementy alkoholi. Ta sama reakcja przebiega na zimno wobec światła ultrafioletowego [Stoermer, Steckmann, Ber. **47**, 1786 (1914)].

$$\diagdown C{=}CH \cdot COOH + R - OH \qquad \diagdown C(OR) \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagup$$

Przyłączenie aktywnej grupy metylenowej (estry kwasu malonowego, estry β-ketokwasów, aldehydy alifatyczne, nitroparafiny) do α,β-nienasyconych kwasów i α,β-nienasyconych ketonów następuje w obecności katalizatorów: alkoholanów sodu i potasu, piperydyny, dwuetyloaminy [Knoevenagel, Ber. **27**, 2339 (1894)]. Reakcje te przeprowadza się w środowisku alkoholu etylowego lub metylowego, benzenu albo eteru. W zależności od charakteru użytych substancji wystarcza tu 10—20-min. gotowanie lub pozostawienie na 24 godz. w temperaturze pokojowej. Czasem konieczne jest kilkugodzinne ogrzewanie. Przykłady reakcji:

Estry kwasu akrylowgo dają z estrami kwasu acetylooctowego [Vorländer, Knotsch, Ann. **294**, 317 (1897)] związki typu

$$ROOC \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$$
$$|$$
$$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$$

Estry kwasu malonowego tworzą z benzylidenoacetonem [Vorländer, Ber. **27**, 2054 (1894)] związki o wzorze

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot COOR$$
$$|\quad\;|$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3\ COOR$$

Podobnie reagują estry kwasu benzylidenomalonowego z nitroparafinami [Kohler, J. Am. Chem. Soc. **38**, 889 (1916); **41**, 764 (1919)].

$$C_6H_5 \cdot CH{=}C(COOR)_2 + R \cdot CH_2 \cdot NO_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle R \cdot CH \cdot NO_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH(COOR)_2$$

Dużą aktywnością odznaczają się α-nitroolefiny. Służą one do nitroalkilowania wielu związków. Przyłączenie amoniaku i amin do wiązania etylenowego w α-nitroolefinach następuje już w temp. od —5 do +15°. Przeprowadza się je w roztworach eterowych [Heath, Rose, J. Chem. Soc. **1947**, 1486]

$$R \cdot CH{=}CH \cdot NO_2 + R \cdot NH_2 \longrightarrow R \cdot \underset{\displaystyle NH{-}R}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2NO_2$$

Przyłączenie elementów alkoholi do α-nitroolefin następuje podczas ogrzewania do wrzenia ich roztworów alkoholowych [Lambert, Scaife, Wilder-Shmith, J. Chem. Soc. **1947**, 1474]

$$R \cdot CH{=}CH \cdot NO_2 + R \cdot OH \longrightarrow R \cdot CH(OR) \cdot CH_2NO_2$$

Przyłączenie związków zawierających aktywne grupy metylenowe przeprowadza się działając α-nitroolefinami w roztworze alkoholu, dioksanu, benzenu lub estru na odpowiednie pochodne sodowe [Kohler, Engelbrecht, J. Am. Chem. Soc. **41**, 764 (1919); Buckley, Hint, Lowe, J. Chem. Soc. **1947**, 1504].

$$R \cdot CH{=}CH \cdot NO_2 + CH_2(CO_2R)_2 \xrightarrow{Na} R \cdot \underset{\displaystyle CH_2NO_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH(CO_2R)_2$$

REAKCJE PRZYŁĄCZANIA DO GRUPY KARBONYLOWEJ

P r z y ł ą c z e n i e w o d y do grupy karbonylowej prowadzące do odpowiednich hydratów następuje jedynie w wyjątkowych przypadkach. Trwałe hydraty dają na przykład wielochlorowcoaldehydy i ketony, jak chloral, trójchloroaceton itp.

P r z y ł ą c z e n i e a l k o h o l i często przebiega samorzutnie, a nawet egzotermicznie i prowadzi do półacetali.

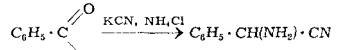
P r z y ł ą c z e n i e $NaHSO_3$ do grupy karbonylowej jest najpospolitszą reakcją używaną do wydzielania aldehydów i ketonów z mieszanin.

Związek karbonylowy wstrząsa się z nasyconym (40-proc.) roztworem $NaHSO_3$, przy czym już na zimno wydziela się krystaliczny produkt przyłączenia, rozpuszczalny w wodzie, nierozpuszczalny w alkoholu, eterze i nasyconym roztworze $NaHSO_3$. Regeneracji związku karbonylowego można dokonać przez ogrzewanie z roztworem węglanu sodowego lub z rozcieńczonym kwasem mineralnym. Z kwaśnym siarczynem sodowym reagują w zasadzie wszystkie aldehydy z nielicznymi tylko wyjątkami,

jak np. aldehyd fenylodwumetylooctowy, dwufenylometylooctowy, aldehydowe pochodne tymolu i karwakrolu itp. [Tiffeneau, Dorlencourt, Compt. rend **143**, 1242 (1906); Kobek, Ber. **16**, 2097 (1883)]. Spośród ketonów z kwaśnym siarczynem sodowym reagują łatwo tylko metyloketony, jeżeli drugi rodnik jest związany z grupą karbonylową za pośrednictwem grupy metylenowej ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$-). Wolniej reagują ketony o dwóch grupach metylenowych ($R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$). Wyjątek stanowi cykloheksanon reagujący łatwo z $NaHSO_3$ [Petrenko, Kriczenko, Ann. **341**, 163 (1905)]. Ketony o trzeciorzędowej grupie w sąsiedztwie grupy CO nie reagują z $NaHSO_3$ [np. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$].

Przyłączenie HCN. Stan równowagi w reakcji pomiędzy cyjanowodorem a ketonem lub aldehydem jest zazwyczaj znacznie przesunięty na korzyść cyjanohydryny. Reakcja zachodzi pod wpływem ciekłego bezw. HCN w obecności zasadowego katalizatora KCN [Ultée, Rec. trav. chim. **28** 1, 248, 257, (1928); Laoworth, Manske, J. Chem. Soc. **1928**, 2533, 1930, 1976]. Unika się używania silnie trującego, lotnego HCN, prowadząc reakcję w wodnym roztworze KCN lub NaCN z dodatkiem kwasu mineralnego [Welch, Clemo, J. Chem. Soc. **1928**, 2629]. Najwygodniejszy sposób prowadzenia reakcji polega na działaniu NaCN na produkt przyłączenia $NaHSO_3$ do związku karbonylowego [Bucherer, Grolée, Ber. **39**, 1224 (1906)].

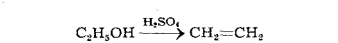
Reakcja aldehydów z KCN w obecności soli amonowych prowadzi do α-aminonitryli [Zieliński, Stadnikow, Ber. **39**, 1725 (1906); **41**, 2063 (1908)].



Inne przykłady przyłączania do grupy karbonylowej stanowią treść oddzielnych rozdziałów.

217. BROMEK ETYLENU

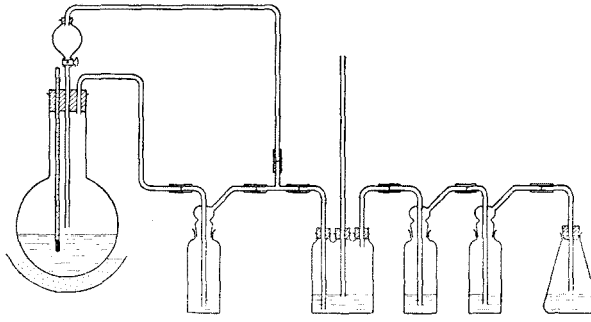
Opracowała J. Delesówna



Odczynniki		Aparatura	
Alkohol etylowy	125 g	Kolba kulista	3 l
Kwas siarkowy (d = 1,84)	270 g	Wkraplacz	250 ml
Brom	160 g	3 płuczki (szlif.)	200 ml
Piasek morski	60 g	Flaszka z trzema tubusami	
Wodorotlenek sodowy		Rozdzielacz	250 ml

Chlorek wapniowy bezw.	T-rurka	
	Kolba destylacyjna	250 ml
	Chłodnica Liebiga	
	Kolba stożkowa	250 ml

Odwodnienie etanolu do etylenu przeprowadza się w kolbie kulistej poj. 3 l, zamkniętej szczelnym korkiem gumowym, w którym umocowuje się termometr zanurzony w mieszaninie reagującej, zgiętą rurkę



Rys. 180.

odprowadzającą etylen i wkraplacz z długą rurką (rys. 180). Rurkę odprowadzającą łączy się z płuczką zawierającą stęż. kwas siarkowy, za pomocą którego z etylenu usuwa się pary alkoholu i pary eteru tworzącego się jako uboczny produkt reakcji. Płuczkę należy wstawić do zlewki z zimną wodą (*1*). Gaz przepuszcza się z kolei przez flaszkę z trzema tubusami, zawierającą 4 n roztwór wodorotlenku sodowego, w której zachodzi pochłanianie dwutlenku siarki. W środkowym otworze flaszki, która jednocześnie spełnia rolę flaszki bezpieczeństwa, umieszcza się rurkę szklaną dług. 50 cm. Należy zwracać uwagę, aby podczas reakcji roztwór wodorotlenku sodowego wznosił się w tej rurce na wysokość 20—30 cm. Między płuczką z kwasem siarkowym i flaszką umieszcza się T-rurkę, której trzeci otwór łączy się z otworem wkraplacza za pomocą zgiętej rurki; ma to na celu wyrównanie ciśnień w aparaturze (*2*). Oczyszczony etylen przechodzi do dwóch płuczek, z których każda wypełniona jest bromem. Odważa się 160 g (1 mol) bromu i do obu płuczek wlewa się mniej więcej jednakowe jego ilości. W celu zmniejszenia strat bromu przez parowanie do każdej płuczki dodaje się wody w takiej ilości, aby utworzyła się warstwa grubości 1 cm. Poza tym obie płuczki wstawia się do zlewek z zimną wodą, którą zmienia się w czasie trwania reakcji. Pomimo środków ostroż-

ności pary bromu ulatniają się z aparatury. Pochłania się je w 2 n roztworze wodorotlenku sodowego w kolbie stożkowej zamkniętej nieszczelnym korkiem (wycięcie w korku). Koniec rurki łączącej kolbę stożkową z płuczką zawierającą brom nie powinien być zanurzony w roztworze wodorotlenku sodowego. Poszczególne części aparatury powinny być połączone bardzo szczelnie grubościennymi rurkami gumowymi. Korki muszą być również bardzo szczelne, najlepiej — gumowe.

Do kolby wprowadza się 60 g piasku morskiego (lub 60 g odwodnionego siarczanu glinowego), 25 g alkoholu etylowego i 150 g stęż. kwasu siarkowego. Wkraplacz napełnia się mieszaniną 100 g alkoholu etylowego i 200 g stęż. kwasu siarkowego. Do reakcji bierze się w sumie 125 g (2,7 mola) alkoholu etylowego. Kolbę ogrzewa się na łaźni piaskowej niezbyt mocno, tak żeby temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 160° i powoli wkrapla się mieszaninę alkoholu i kwasu siarkowego. Tempo wkraplania należy tak dobrać, aby pęcherzyki gazu przechodziły przez warstwy cieczy w płuczkach dość szybko, lecz nie zlewały się w strumień. Po upływie 2—2,5 godz. od chwili rozpoczęcia reakcji brom w pierwszej płuczce ulega całkowicie przyłączeniu do etylenu, co łatwo jest poznać po odbarwieniu zawartości płuczki. Wkrótce potem znika barwa bromu w drugiej płuczce. Wtedy aparaturę rozmontowuje się przerywając najpierw połączenie między kolbą i płuczką z kwasem siarkowym. Surowy bromek etylenu przelewa się do rozdzielacza, przemywa wodą, następnie roztworem wodorotlenku sodowego aż do całkowitego odbarwienia i znów kilkakrotnie wodą. Preparat suszy się chlorkiem wapniowym i destyluje. *Tw.* 130—131°.

Wydajność: 125—150 g (66—80% wyd. teor.).

Uwagi

1. W wyższej temperaturze etylen łączy się z kwasem siarkowym na kwas etylosiarkowy.

2. W czasie reakcji etylen przechodzi przez kilka warstw cieczy; ciśnienie w kolbie jest zatem dość duże. Jeśli ciśnienie nie jest wyrównane, to zdarza się, że etylen ulatnia się z aparatury przedostając się przez warstwę kwasu siarkowego i alkoholu znajdującą się we wkraplaczu, ponieważ warstwa ta stawia mniejszy opór niż suma warstw cieczy w poszczególnych płuczkach.

Metody otrzymywania

Bromek etylenu otrzymuje się przez działanie bromu na etylen [F. Erlenmeyer i H. Bunte, Ann. **168**, 64 (1873), **192**, 244 (1878)]; działając bromem na bromek etylu w temp. 65—70° wobec bromku glinowego [M. A. Mouneyrat, Bull. soc. chim. (3) **19**, 497 (1898)] lub w temp. 100° wobec

żelaza [V. Meyer i Fr. Müller, Ber. **24**, 4249 (1891)], również uzyskuje się go z acetylenu i bromowodoru wobec światła [Röhm i Hass, pat. niem. 368467; Chem. Zentr. **1923**, II, 1218].

218. NITRYL β-BROMOPROPIONOWY

Opracował B. Bochwic

$$CH_2{=}CH \cdot CN + HBr \longrightarrow CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CN$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek winylu	21,2 g	Flaszka z korkiem doszlifowanym	
40-proc. roztwór bromowodoru w kwasie octowym lodowatym	100 g	Rozdzielacz	500 ml
Benzen	150 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

We flaszce poj. 250 ml sporządza się mieszaninę 100 g (0,5 mola HBr) oziębionego do temp. 0° 40-proc. roztworu bromowodoru w kwasie octowym i 21,2 g (0,4 mola) cyjanku winylu. Zamkniętą korkiem flaszkę umieszcza się w lodówce w temp. od —3 do 0° na okres 12 godz.

Do mieszaniny dodaje się następnie 150 ml benzenu i całość wylewa do 200 ml wody; warstwę zawierającą produkt reakcji przemywa się roztworem kwaśnego węglanu sodowego i suszy chlorkiem wapniowym. Po odpędzeniu benzenu oczyszcza się nitryl β-bromopropionowy przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając produkt wrzący w temp. $79^0{}_{12}$.

Wydajność: 37 g (70% wyd. teor. w stosunku do cyjanku winylu). Jest to bezbarwna oleista ciecz.

Metody otrzymywania

Nitryl β-bromopropionowy otrzymuje się z cyjanku winylu i bromowodoru. Podany przepis jest modyfikacją metody Moureu'a i Browna [Bull. soc. chim. [4] **27**, 905 (1920)].

219. DL-β-BROMOMAŚLAN ETYLU

Opracował B. Bochwic

$$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot COOC_2H_5 + HBr \longrightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

Odczynniki		Aparatura	
Krotonian etylu	34 g	Flaszka z doszlif. korkiem	
40-proc. roztwór bromowodoru w kwasie octowym lodowatym	90 g	Rozdzielacz	500 ml

Do 90 g (0,45 mola) oziębionego do temp. 0° 40-proc. roztworu bromowodoru w kwasie octowym lodowatym, znajdującego się we flaszce poj.

ok. 250 ml, dolewa się 34 g (0,3 mola) krotonianu etylu. Flaszkę zamyka się doszlifowanym korkiem szklanym i umieszcza się w lodówce w temp. od —3 do 0°.

Po upływie ok. 24 godz. mieszaninę wylewa się do 250 ml wody, oddziela dolną oleistą warstwę produktu reakcji, przemywa ją roztworem *kwaśnego węglanu sodowego* i *suszy chlorkiem wapniowym*.

Otrzymany β-bromomaślan etylu oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem; zbiera się frakcję wrzącą w temp. 74—76°$_{13}$.

Wydajność: 52 g (90% wyd. teor.). Jest to bezbarwna oleista ciecz o przenikliwej woni.

Metody otrzymywania

β-Bromomaślan etylu otrzymuje się przez przyłączenie bromowodoru do krotonianu etylu [H. Burton, K. Ingold, J. Chem. Soc. **1929,** II, 2030)], przez nasycanie etanolowego roztworu kwasu β-bromomasłowego bromowodorem [R. Lespieau, Compt. rend **139,** 738 (1904)], przez działanie chlorku kwasu β-bromomasłowego na etanol [A. Michael, Ber. **34,** 4057, (1901)].

220. CHLOROSULFONIAN ETYLU

Opracowali D. Dominiak i Z. Eckstein

$$C_2H_5OH \xrightarrow{-H_2O} C_2H_4 \xrightarrow{HSO_3Cl} C_2H_5OSO_2Cl$$

Odczynniki			Aparatura	
Alkohol etylowy	(450 ml)	360 g	Kolba kulista z szeroką szyją	3 l
Kwas siarkowy stęż.	(490 ml)	901 g	Wkraplacz	500 ml
Kwas chlorosulfonowy	$d = 1{,}75$		4 płuczki	250 ml
	(152 ml)	266 g	Flaszka Wulfa	1 l
Piasek oczyszczony		100 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
			Kolba Claisena z deflegmatorem Vigreux	750 ml
			Zlewka	1,5 l
			Rurka z chlorkiem wapniowym	
			Łaźnia piaskowa	

Do kolby kulistej o poj. 3 l wsypuje się 100 g suchego piasku (*1*) i wlewa 140 ml mieszaniny kwasu siarkowego i alkoholu, składającej się z 450 ml (6,8 mola) alkoholu i 490 ml stęż. kwasu siarkowego (*2*). Do wkraplacza naciąga się ze zlewki tyle mieszaniny kwasu i alkoholu, aby wypełniła rurkę wkraplacza, a resztę wlewa się przez górny jego otwór (*3*). Aparaturę montuje się przez połączenie rurki T (*4*) z zestawem płuczek (porównaj rys. 180). Kolbę podgrzewa się do temp. 160° (termometr powinien być zanurzony w cieczy), wywiązuje się etylen, który po oczy-

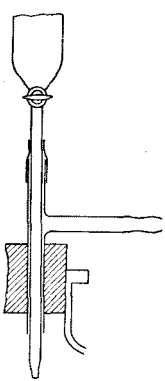
szczeniu jest pochłaniany przez kwas chlorosulfonowy. Na skutek łagodnego ogrzewania zawartości kolby i wkraplania mieszaniny reakcyjnej wywiązuje się równomierny strumień etylenu, który jest pochłaniany ilościowo przez 266 g (2,3 mola) kwasu chlorosulfonowego. Reakcja trwa ok. 3—4 godz. i kończy się wtedy, gdy z ostatniej płuczki zaczyna wydzielać się żywy strumień etylenu (5). Wtedy odłącza się płuczki z surowym estrem (6), przelewa ich zawartość do kolby Claisena poj. 750 ml z deflegmatorem Vigreux i destyluje ester pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się frakcję o *tw.* $93—95^0_{100}$ (7). Chlorosulfonian etylu (8) jest bezbarwną cieczą, rozkładającą się pod wpływem wilgoci. Działa silnie parząco i żrąco na skórę (zachować ostrożność).

Wydajność jest prawie ilościowa w stosunku do kwasu chlorosulfonowego.

Uwagi

1. Gruboziarnisty piasek rzeczny przesiewa się przez sito dla usunięcia pyłu, przemywa go kwasem solnym i wodą, a następnie suszy.

2. Mieszaninę tę sporządza się oddzielnie w zlewce poj. 1,5 l, chłodzonej wodą z lodem, dodając kwas siarkowy do alkoholu małymi porcjami i stale mieszając, tak aby temperatura nie przekroczyła 50^0.



Rys. 181.

3. Wkraplacz o zwężonej rurce napełnia się po umieszczeniu go w korku w sposób podany na rys. 181. Korek gumowy należy dobrze dopasować i umocować w szyjce przez przywiązanie drutem w celu zabezpieczenia go przed wypchnięciem. Najlepiej stosować termometr z długim zanurzeniem, gdyż w czasie reakcji mieszanina reakcyjna pieni się silnie i trudno obserwować temperaturę.

4. Do płuczki pierwszej, połączonej z flaszką Wulfa, wlewa się 50 ml stęż. kwasu siarkowego do pochłaniania par alkoholu, do flaszki Wulfa wlewa się 14-proc. roztwór wodorotlenku sodowego (pochłania on dwutlenek siarki, powstający ubocznie w reakcji). Korki i rurkę bezpieczeństwa we flaszce Wulfa należy umocnić drutem (w czasie reakcji ciecz powinna sięgać w niej do wysokości 20—30 cm). Do trzech następnych płuczek ustawionych szeregowo wlewa się po 50 ml kwasu chlorosulfonowego. Wylot ostatniej płuczki zabezpiecza się przed wilgocią za pomocą rurki z bezw. chlorkiem wapniowym (por. rys. 180).

5. Pochłanianie etylenu przez kwas chlorosulfonowy jest ilościowe. Reakcja ta może być stosowana na skalę techniczną do ilościowego usu-

wania etylenu z gazów koksowniczych [W. Traube, Brennstoffchemie, 4, 150 (1923); pat. niem. 342898; Z. angew. Chem. **38**, 441 (1925)].

6. Po skończonej reakcji płuczki waży się. Zwykle ciemna ciecz w płuczkach waży 325—329 g.

7. Temperatury wrzenia chlorosulfonianu etylu 52^0_{14}; 58^0_{20}. Lepiej jest destylować pod ciśnieniem 100 mm, gdyż zapobiega to stratom estru. Pod ciśnieniem zwykłym ester wrze w temp. 151—154° z rozkładem.

8. Chlorosulfonian etylu stosuje się do alkilowania amin alifatycznych i aromatycznych. Stężony kwas solny na gorąco rozkłada go ilościowo z wytworzeniem chlorku etylu. Wodny roztwór bromowodoru daje ok. 50% wydajności bromku etylu [W. Traube, l. c.].

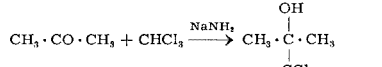
Metody otrzymywania

Opisana metoda oparta jest na pracy M. Müllera [Ber. **6**, 227 (1873)]. Ester etylowy kwasu chlorosulfonowego można otrzymać przez działanie trójtlenku siarki na chlorek etylu [Th. Purgold, Ber. **6**, 502 (1873)] lub też działając chlorkiem sulfurylu na alkohol etylowy [J. Behrend, J. prakt. Chem. [2], **15**, 28 (1877)].

221. 2-(TRÓJCHLOROMETYLO)-PROPANOL-2

(acetonochloroform, chloreton)

Opracował Z. Eckstein



Odczynniki		Aparatura	
Chloroform bezw. (patrz 3)	150 g	Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Aceton bezw.	(1 l) 790 g	Zlewka grubościenna	3 l
Amidek sodowy	50 g	Chłodnica zwrotna	
Lód	ok. 500 g	Zestaw do destylacji zwykłej	
		Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
		Termometr (od—20° do 100°)	
		Lejek sitowy ⌀ 12 cm	
		Eksykator	
		Nasadka dwudrożna	
		Garnek	5 l
		Rurka z bezw. chlorkiem wapniowym	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym (*1*) i chłodnicę zwrotną z rurką napełnioną bezw. chlorkiem wapniowym (*2*), wlewa się 1 l bezw. acetonu i 150 g

(1,25 mola) bezw. chloroformu. Kolbę chłodzi się mieszaniną lodu i soli do temp. od —15 do —10° i intensywnie mieszając dosypuje się porcjami 50 g (1,3 mola) dobrze sproszkowanego amidku sodowego (*3*) w ciągu 3—4 godz. W reakcji wywiązuje się amoniak, który należy odprowadzać do wyciągu. Po wsypaniu całej ilości amidku sodowego miesza się jeszcze przez 1 godz. Temperatura mieszaniny reakcyjnej w czasie dodawania amidku sodowego nie powinna przekroczyć 0° (*4*). Ciecz przelewa się do kolby destylacyjnej a pozostały osad rozkłada się przez dodanie małej ilości (20—50 g) lodu (*5*). Z mieszaniny oddestylowuje się ok. 50—60% użytego do reakcji acetonu (*6*). Pozostałość z kolby destylacyjnej wylewa się cienkim strumieniem do mieszaniny 500 g lodu i 1500 ml wody, umieszczonej w zlewce poj. 3 l, jednocześnie energicznie mieszając (*7*). Wydziela się biały krystaliczny produkt, który odsącza się na lejku sitowym, dobrze odciska i suszy w eksykatorze. Surowy acetonochloroform o *tt.* 75—77° można oczyścić przez sublimację albo przez rozpuszczenie w jak najmniejszej ilości acetonu i ponowne wytrącenie wodą (*7*).

Wydajność: 135—155 g acetonochloroformu (60—70% wyd. teor. w stosunku do chloroformu). Produkt sublimowany tworzy długie igły o zapachu zbliżonym do kamfory; *tt.* wynosi 80—81°. Acetonochloroform krystalizuje i sublimuje z 0,5 cząsteczki wody (*8*).

Uwagi

1. Aparatura i odczynniki muszą być suche. Zamiast uszczelnienia rtęcią można zastosować uszczelnienie mieszadła gumą (rys. 77a). Chłodnicę zwrotną należy połączyć z bocznym odgałęzieniem nasadki dwudrożnej, przez środek której wprowadza się termometr do niskich temperatur. Nasadkę łączy się z jednym z bocznych otworów kolby. Drugi otwór kolby zamyka się korkiem gumowym (wyjmowanym w czasie dodawania amidku sodowego).

2. Rurkę tę zakłada się tylko na czas chłodzenia mieszaniny reakcyjnej do niskiej temperatury. Podczas dodawania amidku sodowego rurkę należy usunąć, a założyć rurkę odprowadzającą amoniak do wyciągu lub pochłaniacza.

3. Amidek sodowy odważa się w suchym naczyniu z wąską szyjką szczelnie zatkaną korkiem gumowym.

4. Pod koniec reakcji ciecz staje się mleczna od zawiesiny chlorku sodowego (nie można go odsączyć, gdyż jest koloidalnie rozdrobniony); powstaje on wskutek reakcji ubocznej.

5. Rozkład pozostałego osadu należy prowadzić ostrożnie, zdała od palnych substancji. Niekiedy w kolbie pozostaje drobna ilość niezmienionego amidku sodowego, który rozkładając się może spowodować zapalenie się par acetonu wypełniających kolbę.

6. Zregenerowany aceton jest alkaliczny z powodu obecności amoniaku. Można go oczyścić przez zobojętnienie kwasem siarkowym i ponowną destylację.

7. Jeżeli mieszanie nie jest dostateczne lub jeżeli pozostałość po destylacji wylewa się zbyt szybko, to acetonochloroform wytrąca się jako olej. Taki produkt krzepnie niecałkowicie nawet po upływie długiego czasu.

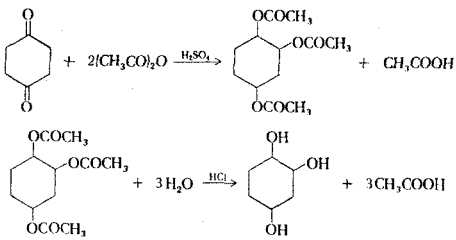
8. Hydraty chloretonu nie są dokładnie zbadane [A. Banchetti, Ann. Chim. applicata, **30**, 489 (1940); Chem. Zentr. **1941**, I, 1945], przypisuje się im zwykle zawartość 0,5 cząsteczki wody. Bezwodny chloreton ma *tt.* 99° i wrze w temp. 168,2°; jest on tak silnie higroskopijny, że oznaczenie temperatury topnienia jest utrudnione (wyniki są zawsze za niskie). Chloreton ma zastosowanie jako produkt przejściowy do syntezy kwasu α-metoksyizomasłowego i estrów kwasu metakrylowego. W lecznictwie stosowano go jako środek do znieczulania miejscowego oraz jako środek dezynfekcyjny.

Metody otrzymywania

Acetonochloroform można otrzymać używając jako środka kondensującego sproszkowanego KOH [C. Willgerodt, Ber. **14**, 2451 (1881); F. C. Carmeren, H. A. Holly, J. Phys. Chem. **2**, 322 (1898); Chem. Zentr. **1898**, II, 277] lub stosując nadmiar rozpuszczalników [A. G. Fishburn, H. B. Watson, J. Am. Pharm. Assoc. **28**, 491 (1939); Chem. Abstr. **33**, 9283 (1939); M. Taffe, Roczniki Farmacji, **2**, 99 (1923); Chem. Abstr. **18**, 2328 (1924)]. Doskonałe wydajności daje sposób kondensacji [Ch. Weizmann, E. Bergmann, M. Sulzbacher, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1189 (1948)] w metylalu przy zastosowaniu sproszkowanego KOH.

222. HYDROKSYHYDROCHINON

Opracowała M. Trenkner



A. Trójoctan hydroksyhydrochinonu

Odczynniki		Aparatura	
Chinon (czysty)	21,6 g	Zlewka	800 ml
Bezwodnik octowy	60 g	Lejek sitowy	
Kwas siarkowy stęż.	1,5 ml	Kolba ssawkowa	

Do mieszaniny 60 g (ok. 0,6 mola) bezwodnika octowego i 1,5 ml stęż. kwasu siarkowego (*1*) dodaje się 20—22 równymi porcjami 21,6 g (0,2 mola) czystego, suchego chinonu. Chinon rozpuszcza się w bezwodniku z wydzieleniem ciepła. Optymalna temperatura reakcji wynosi 40—50° (*2*). Po wprowadzeniu całej ilości chinonu pozostawia się roztwór w spokoju w ciągu 1—3 godz. Po upływie tego czasu zaczyna się wytrącać obfity bezbarwny osad i wkrótce cały roztwór przekształca się w zbitą masę drobnych kryształków trójoctanu hydroksyhydrochinonu (*3*). Wtedy napełnia się zlewkę zimną wodą i całość miesza się bagietką, odsącza trójoctan na lejku sitowym i przemywa zimną wodą, możliwie do obojętnego odczynu przesączu, wyciska się na talerzu z porowatej porcelany i suszy w eksykatorze.

Otrzymuje się 50 g, tj. teoretyczną wydajność produktu surowego, który bez dalszego oczyszczenia można przerobić na hydroksyhydrochinon w sposób opisany poniżej. Krystalizacja z alkoholu etylowego albo lepiej metylowego daje czysty trójoctan hydroksyhydrochinonu o *tt.* 96,5—97°.

Wydajność: 40—45 g (80—90% wyd. teor.).

B. Hydroksyhydrochinon

Odczynniki		Aparatura	
Trójoctan hydroksyhydrochinonu	50 g	Zlewka	800 ml
Kwas solny 5-proc.	350 ml	Rozdzielacz	750 ml
Węglan sodowy	45 g	Kolba destylacyjna	250 ml
		Parownica ⌀ 12 cm	
		Kolba ssawkowa (odbieralnik eteru)	
		Chłodnica Liebiga	
		Łaźnia wodna	

W zlewce poj. 800 ml mieszając bagietką ogrzewa się na siatce azbestowej 350 ml 5-proc. kwasu solnego oraz 50 g (0,2 mola) trójoctanu hydroksyhydrochinonu do temp. ok. 90°. Trójoctan topi się na żółtawy olej, który po gotowaniu w ciągu 15—20 min. ulega hydrolizie. Gdy zniknie warstwa oleista, zlewkę wstawia się do zimnej wody. Ostudzony roztwór zobojętnia się 45 g węglanu sodowego dosypując go drobnymi porcjami, gdyż mieszanina mocno się burzy (*4*). Przesączony roztwór oziębia się w lodzie i ekstrahuje 15 razy eterem, za każdym razem starannie oddzielając warstwę eterową od wodnej. Po oddestylowaniu eteru z łaźni wodnej pozostały w kolbie ciemny olej wylewa się na parownicę, kolbę

płucze eterem, eter dolewa do oleju na parownicy i, zgasiwszy uprzednio palniki znajdujące się w pobliżu, odpędza się z ciepłej łaźni wodnej eter i nie zobojętniony kwas octowy aż do zaniku jego zapachu. Po potarciu pałeczką olej krzepnie na ciało stałe koloru cielistego. Jeżeli odczynniki były czyste i jeżeli zobojętniania nie posunięto zbyt daleko, można otrzymać hydroksyhydrochinon prawie biały o *tt.* 139—140°.

Wydajność: 24—25 g (ok. 75% wyd. teor.). Jest on dość czysty do przerobu na aldehyd hydroksyhydrochinonu.

Hydroksyhydrochinon łatwo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu metylowym, etylowym i w eterze, krystalizuje z tego ostatniego z dużymi stratami. Temperatura topnienia po krystalizacji nie ulega zmianie. Hydroksyhydrochinon łatwo utlenia się na powietrzu, zwłaszcza wobec alkaliów. Na palcach pozostawia brunatne plamy.

Uwagi

1. Kwas siarkowy działa jako katalizator; użycie większej jego ilości, niż podano w przepisie, powoduje zweglenie mieszaniny reagującej.

2. Aby uniknąć podniesienia się temperatury ponad 50°, należy każdą nową porcję chinonu dodawać dopiero po rozpuszczeniu się poprzedniej. Gdyby mimo to temperatura mieszaniny reagującej podniosła się wyżej, należy zlewkę wstawić do zimnej wody. Jednakże lepiej unikać chłodzenia, ponieważ opóźnia ono znacznie reakcję.

3. Aby przyśpieszyć wydzielanie się kryształów, dobrze jest po upływie 1 godz. dodać do mieszaniny reagującej kilka kryształków trójoctanu hydroksyhydrochinonu albo pocierać ścianki zlewki pałeczką szklaną.

4. Mieszaninę po hydrolizie, zawierającą kwas solny i kwas octowy, zadaje się ilością węglanu sodowego dostateczną do zobojętnienia całej ilości kwasu solnego i tylko połowy kwasu octowego, ponieważ środowisko kwaśne zapobiega utlenieniu hydroksyhydrochinonu tlenem powietrza. Hydroksyhydrochinon należy przechowywać w ciemnym szkle i możliwie bez dostępu powietrza, a zwłaszcza wilgoci.

Metody otrzymywania

Hydroksyhydrochinon otrzymuje się, wytwarzając najpierw jego trójoctan z chinonu i bezwodnika octowego wobec kwasu siarkowego [Thiele, Ber. **31**, 1247 (1898)], a następnie hydrolizując trójoctan 5-proc. kwasem solnym, zobojętniając kwas mineralny i połowę kwasu octowego obliczoną ilością bezw. węglanu sodowego, po czym ekstrahuje się trójfenol eterem, oddestylowuje eter i odpędza z łaźni wodnej resztę kwasu octowego. Dawniejsza metoda hydrolizowania trójoctanu polega na przeprowadzaniu hydrolizy w roztworze metanolowym wobec kwasu siarkowego

[pat. niem. 101607 (1889); Gattermann, Köbner, Ber. 32, 282 (1889)]. Do wytwarzania trójoctanu można zamiast kwasu siarkowego stosować kwas ortofosforowy [pat. niem. 107508 (1900)].

223. NITRYL KWASU α-CHLORO-β-(p-NITROFENYLO)-PROPIONOWEGO

Opracował St. Malinowski

$$p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl \longrightarrow (p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2)Cl + NaCl + 2\,H_2O$$

$$(p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2)Cl + CH_2{=}CH \cdot CN \xrightarrow{CuCl_2} p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \underset{Cl}{CH} \cdot CN + N_2$$

Odczynniki (1)		Aparatura	
p-Nitroanilina (patrz 213)	46 g	Kolby stożkowe	100 ml, 250 ml
Nitryl kwasu akrylowego	17,7 g	2 Zlewki	1 l
Aceton	150 ml	2 Zlewki	2 l
Alkohol metylowy	330 ml	Kolba kulista	1 l
Chlorek miedziowy	7 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Azotyn sodowy	22 g	Lejek sitowy	
Kwas solny stęż.	90 ml		
Węgiel aktywny	3 g		
Lód	200 g		

A. Chlorek p-nitrofenylodwuazoniowy

W kolbie stożkowej poj. 500 ml umieszcza się 46 g (0,3 mola) p-nitroaniliny (*1*), wlewa 90 ml wody, następnie 90 ml stęż. kwasu solnego i całość ogrzewa tak długo, aż osad chlorowodorku p-nitroaniliny zupełnie się rozpuści. Kolbę stożkową zdejmuje się znad palnika i studzi puszczając na jej zewnętrzną ściankę strumień wody jednocześnie silnie mieszając. Ochładza się tak długo, aż w kolbie zaczną się pojawiać pierwsze kryształy. Wtedy całą zawartość kolby wylewa się możliwie szybko do zlewki grubościennej poj. 1 l, w której umieszczono 200 g drobno tłuczonego lodu. W czasie wylewania zawartość zlewki należy silnie mieszać. Wytrąca się żółty osad chlorowodorku p-nitroaniliny. Część lodu topi się, reszta pozostaje w cieczy reakcyjnej. Cały ten zabieg ma na celu otrzymanie osadu chlorowodorku p-nitroaniliny w stanie możliwie dużego rozdrobnienia, gdyż tylko taki osad daje się prawidłowo dwuazować.

Następnie dolewa się, silnie mieszając, 73 ml 30-proc. roztworu (22 g, 0,32 mola) azotynu sodowego (*2*). Osad chlorowodorku p-nitroaniliny przechodzi do roztworu w postaci dobrze rozpuszczalnego w wodzie chlorku p-nitrofenylodwuazoniowego — koniec reakcji należy stwierdzić papierkiem kongo i papierkiem jodoskrobiowym. Zawartość zlewki przesącza się przez lejek sitowy w celu oddzielenia od zanieczyszczeń, a przesącz wlewa się do zlewki poj. 2 l.

B. Nitryl kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego

W kolbie stożkowej poj. 250 ml odważa się 17,7 g (0,3 mola) nitrylu kwasu akrylowego (*1*), dodaje 150 ml acetonu i roztwór ten wlewa do zlewki z roztworem soli dwuazoniowej; następnie dosypuje się 7 g kryst. chlorku miedziowego, zawartość zlewki silnie miesza i zostawia na przeciąg 24 godz. w temperaturze pokojowej. Po 20 min. rozpoczyna się wydzielanie z cieczy reakcyjnej pęcherzyków azotu; temperatura cieczy wzrasta do 35°, jednocześnie stopniowo wydziela się produkt kondensacji w postaci żółtego, bezpostaciowego osadu. Po 24 godz. wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa 2-krotnie wodą i wilgotny umieszcza w kolbie kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w urządzenie do destylacji z parą wodną. Jako odbieralnika używa się zlewki poj. 2 l. Po połączeniu aparatury przepuszcza się strumień pary wodnej tak długo, aż zbierze się ok. 1 l kondensatu. Z parą wodną destyluje p-nitrochlorobenzen (*3*), który się zbiera na dnie odbieralnika w postaci żółtej krystalicznej masy. Po odsączeniu na lejku sitowym otrzymuje się 4 g p-nitrochlorobenzenu.

Gorącą zawartość kolby destylacyjnej wylewa się do zlewki poj. 1 l i ochładza do temp. pokojowej. Na dno naczynia opada brązowy osad, który odsącza się na lejku sitowym i suszy w suszarce w temp. 80°. Otrzymuje się 56 g surowego nitrylu kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego (80% wyd. teor. w stosunku do p-nitroaniliny).

W celu oczyszczenia surowego produktu umieszcza się go w kolbie stożkowej poj. 500 ml, dolewa 330 ml metanolu i ogrzewa na łaźni wodnej aż do zupełnego rozpuszczenia osadu. Dosypując 3 g węgla aktywnego, miesza się i ogrzewa na łaźni przez dalsze 5 min., następnie odsącza przez duży fałdowany sączek, zbierając przesącz do kolby stożkowej poj. 500 ml, kolbę wstawia się do lodówki i pozostawia na 24 godz. w temp. —5°. Krystalizuje osad w postaci żółtych blaszek, odsącza się go na lejku sitowym i suszy w temp. 80°.

Wydajność: 48 g (68% wyd. teor. w stosunku do p-nitroaniliny).

Produkt ma postać jasnokremowych, sublimujących blaszek o *tt.* 110°. Nitryl kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego jest rozpuszczalny w alkoholu metylowym, w toluenie, w nitrobenzenie. Nierozpuszczalny w wodzie i w eterze.

Uwagi

1. Można stosować odczynniki techniczne, np. p-nitroanilinę techniczną o stopniu czystości stosowanym do wyrobu barwników.

Można stosować nitryl kwasu akrylowego (akrylonitryl) techniczny o zawartości ok. 90% nitrylu kwasu akrylowego, wrzący w granicach temp. 78—80°.

2. Dodawanie roztworu azotynu powinno trwać 2—3 min. Szybsze dolewanie powoduje wydzielanie się brązowych dymów tlenku azotu i przebieg procesu dwuazowania jest wtedy niezupełny.

3. Obok właściwej reakcji kondensacji, dającej nitryl kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego, część chlorku p-nitrofenylodwuazoniowego rozpada się (reakcja Sandmeyera) dając p-chloronitrobenzen. Produkt ten jest lotny z parą wodną w przeciwieństwie do nitrylu kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego.

Metody otrzymywania

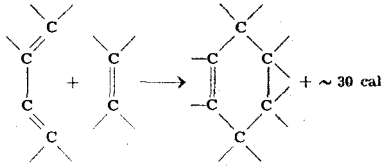
Nitryl kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego otrzymuje się przez przyłączenie chlorku p-nitrofenylodwuazoniowego do nitrylu kwasu akrylowego w obecności chlorku miedziowego i acetonu [E. Müller, Angew. Chemie, **61**, 179, (1949)].

XXVII. REAKCJE DIENOWE

Opracował J. Wróbel

Nazwą syntez dienowych objęte są wszelkie reakcje, w których związek zawierający sprzężony układ podwójnych wiązań reaguje ze związkiem o podwójnym wiązaniu (jednym lub więcej) z wytworzeniem sześcioczłonowego pierścienia węglowego lub heterocyklicznego [O. Diels, K. Alder, Ann. **460**, 98 (1928); O. Diels, Z. ang. Chem. **42**, 911 (1929)]

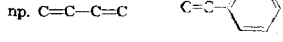
Najczęściej spotykamy się z reakcjami typu następującego:



Charakterystyczną cechą reakcji Dielsa-Aldera jest jej odwracalność, którą szczególnie trzeba brać pod uwagę prowadząc reakcję w temperaturze podwyższonej.

Związki zdolne do reagowania ze sobą wg schematu syntezy dienowej można podzielić na dwie zasadnicze grupy [K. Alder, H. Rickert, Ann. **543**, 1 (1940)]:

1. związki zawierające bardzo aktywny, sprzężony układ podwójnych wiązań — dieny,



2. związki zawierające podwójne wiązanie zaktywowane takimi grupami, jak CO, CN i inne, które powodują silną polaryzację związku, tzw. dienofile.

Dienofile można podzielić na podgrupy w zależności od położenia podwójnego wiązania w stosunku do grupy aktywującej oraz w zależności od rodzaju aktywującego podstawnika:

a. związki nienasycone, w których grupy aktywujące zawierają wiązania wielokrotne, np.:

$$CH_2{=}CH\cdot C(=O)-H \qquad CH_2{=}CH\cdot C{\equiv}N$$

należą do najaktywniejszych dienofilów.

b. związki, w których przy ugrupowaniu C=C znajduje się grupa polarna, nie zawierająca wiązań podwójnych, np:

$$CH_2{=}CH\cdot Cl \qquad CH_2{=}CH\cdot SR$$

Aktywność tych związków jest znacznie mniejsza niż aktywność związków poprzednich.

c. związki, w których podwójne wiązanie nie znajduje się bezpośrednio przy podstawniku polarnym, np.: $CH_2{=}CH\cdot CH_2\cdot Cl$

d. pochodne etylenu o podstawnikach obojętnych, np.: $CH_2{=}CH\cdot CH_3$ Reagują one bardzo powoli i tylko w podwyższonej temperaturze.

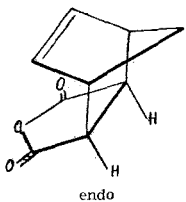
e. ostatnią grupę stanowią stosunkowo mało zbadane dienofile posiadające takie układy, jak $>C{=}N-$, $-N{=}N-$ i inne.

Łatwość przebiegu syntez dienowych w znacznym stopniu zależy od substancji reagujących. Syntezy te przebiegają na ogół samorzutnie bez współdziałania katalizatorów.

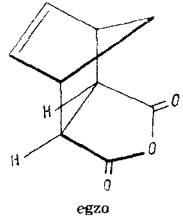
Syntezy dienowe w zależności od budowy substratów prowadzą do związków różniących się budową przestrzenną. Najogólniej konfigurację produktów reakcji dienowej określają tzw. reguły Aldera [K. Alder, Stein, Ann. **514**, 1, 197 (1934); Angew. Chem. **50**, 510 (1937); F. Bergmann, E. Eschinari, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1405 (1943)].

1. Przyłączenie dienofilu do dienu następuje w położeniu cis. Podczas reakcji zasadnicza struktura dienofilu nie ulega zmianie.

2. W przypadku gdy możliwe jest tworzenie się izomerów endo i egzo, zawsze powstaje ten izomer, w którym występuje największa kumulacja podwójnych wiązań. Np. podczas kondensacji cyklopentadienu z bezwodnikiem maleinowym powstaje tylko odmiana endo:

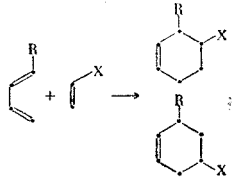


endo



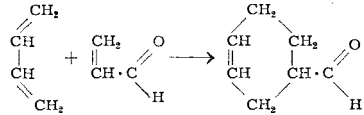
egzo

Jeżeli niesymetryczny dien reaguje z niesymetrycznym dienofilem, to mogą powstać dwa izomery:

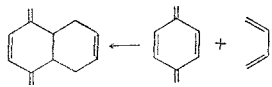


Problem, który z przytoczonych izomerów utworzy się w czasie reakcji, związany jest ściśle z mechanizmem syntezy dienowej; zagadnienie to dotychczas nie zostało dostatecznie wyjaśnione.

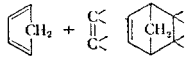
Syntezy dienowe umożliwiają otrzymanie szeregu grup związków. Największą grupę stanowią związki o sześcioczłonowym pierścieniu węglowym. Powstają one podczas reakcji dienów oraz ich pochodnych z pochodnymi etylenu [O. Diels, K. Alder, Ann. **470**, 620 (1929)] np.:



Wychodząc z chinonów można otrzymać związki o skondensowanych pierścieniach aromatycznych [L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2206 (1939)].



W reakcjach dienowych cyklopentadienu i cykloheksadienu powstają związki pierścieniowe z mostkiem metylenowym, np.:



W dziedzinie związków heterocyklicznych dokonano ciekawych syntez w grupie pochodnych piranu, dwuazyny i innych.

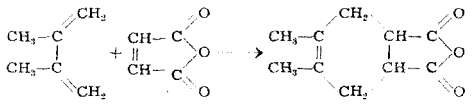
Preparatywne wykonanie syntezy dienowej nie sprawia żadnych trudności. Syntezę prowadzi się na zimno lub w temperaturze podwyższonej ogrzewając pod chłodnicą zwrotną lub w zatopionych rurach w roztworze obojętnego lub polarnego rozpuszczalnika. Ogrzewanie stosuje się tylko

w razie konieczności (gdy reakcja na zimno przebiega zbyt wolno), ponieważ wyższa temperatura sprzyja odwróceniu reakcji. W razie specjalnej skłonności dienu lub filodienu do polimeryzacji prowadzi się reakcję w obecności inhibitorów, najczęściej hydrochinonu.

Dotychczas nie znane są katalizatory syntezy dienowej o zastosowaniu ogólnym; w nielicznych przypadkach stwierdzono katalityczny wpływ kwasu trójchlorooctowego i trójmetyloaminy.

224. BEZWODNIK KWASU 4,5-DWUMETYLO-1,2,3,6-TETRAHYDROFTALOWEGO

Opracował J. Woliński



Odczynniki		Aparatura
2,3-Dwumetylobutadien	4 g	Chłodnica zwrotna
Bezwodnik maleinowy	5,5 g	Kolby stożkowe
Benzyna	200 g	

W kolbie stożkowej poj. 100 ml umieszcza się 5,5 g (0,055 mola) sproszkowanego bezwodnika maleinowego, następnie załącza chłodnicę zwrotną i wlewa przez nią 4 g (0,05 mola) świeżo przedestylowanego 2,3-dwumetylobutadienu (*1*). Po paru minutach następuje gwałtowna reakcja, której towarzyszy obfite wydzielanie się ciepła.

Mieszaninę pozostawia się w spokoju przez 4 godz., nadmiar bezwodnika maleinowego usuwa się przez parokrotne wygotowanie z wodą aż do zaniku odczynu kwaśnego.

Pozostały osad suszy się na powietrzu i krystalizuje z benzyny lub rozc. alkoholu.

Otrzymuje się bezbarwne kryształy bezwodnika kwasu 4,5-dwumetylotetrahydroftalowego o *tt.* 78—79°.

Wydajność: ok. 9 g, czyli prawie ilościowa.

Uwagi

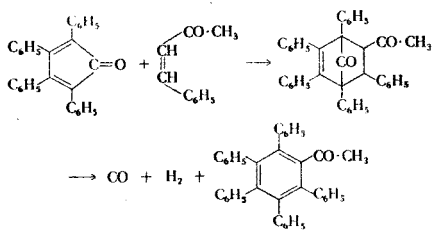
1. Potrzebny do reakcji 2,3-dwumetylobutadien otrzymuje się przez odwodnienie pinakonu wg Org. Synth. **22**, 39 (1942). Wrze on w temp. 69—70,5°.

Metody otrzymywania

Bezwodnik kwasu 4,5-dwumetylo-1,2,3,6-tetrahydroftalowego otrzymuje się z bezwodnika maleinowego i 2,3-dwumetylobutadienu [O. Diels, K. Alder, Ann. **470**, 62 (1929)].

225. PIĘCIOFENYLOACETOFENON

Opracował J. Woliński



Odczynniki		Aparatura	
Czterofenylocyklopentadienon (*1*)	19,2 g	Kolba kulista	50 ml
		Chłodnica powietrzna	
Benzylidenoaceton	10 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	150 ml	Lejek sitowy	
Kwas octowy	500 ml	Kolba ssawkowa	250 ml
		Łaźnia ze stopem Wooda	

W kolbie kulistej poj. 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną, umieszcza się 19,2 g (0,05 mola) czterofenylocyklopentadienonu i 10 g (ok. 0,07 mola) benzylidenoacetonu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni ze stopem Wooda w temp. 240—260°. Masa lekko wrze, wydzielają się pęcherzyki tlenku węgla i wodoru. Po upływie 3—3,5 godz. zanika intensywne szkarłatne zabarwienie cieczy, która przybiera barwę żółtobrązową.

Produkt reakcji wymywa się ok. 100 ml wrzącego alkoholu etylowego a wydzielony po ostygnięciu krystaliczny osad przemywa się dwukrotnie na sączku 25 ml alkoholu etylowego.

Surowy keton krystalizuje się kilkakrotnie z kwasu octowego.

Wydajność: 16,9 g pięciofenyloacetofenonu (68,3% wyd. teor.).

Związek ten tworzy pięknie wykształcone bezbarwne kryształy o *t.t.* 335—336°. Rozpuszcza się on bardzo trudno w alkoholu, łatwo w benzenie; w wodzie jest nierozpuszczalny.

Uwagi

1. Czterofenylocyklopentadienon otrzymuje się wg Org. Synth. 23, 92 (1946) w sposób następujący:

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 21 g (0,1 mola) dwubenzoilu, 21 g (0,1 mola) dwubenzyloketonu i 150 ml alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i przez chłodnicę dodaje się w dwóch porcjach roztwór 3 g wodorotlenku potasowego w 15 ml alkoholu ety-

lowego. Gdy ustanie gwałtowna reakcja masę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 15 min. i chłodzi do temp. 0°. Czarny, krystaliczny produkt sączy się, przemywa 3 porcjami po 10 ml 95-proc. alkoholu etylowego i suszy.

Wydajność: 35—37 g (91—96% wyd. teor.). *Tt.* 218—220°.

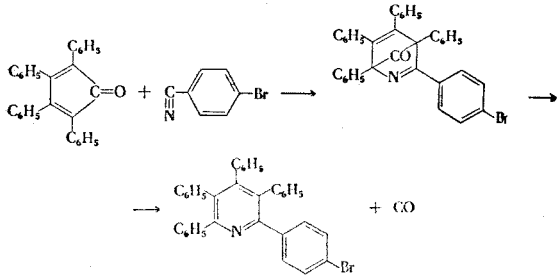
Substancja jest wystarczająco czysta do dalszych reakcji. Można ją przekrystalizować z mieszaniny alkoholu etylowego i benzenu, używając 155—160 ml rozpuszczalnika na 5 g czterofenylocyklopentadienonu. Temperatura topnienia podnosi się wtedy do 219—220°.

Metody otrzymywania

Pięciofenyloacetofenon otrzymuje się z czterofenylocyklopentadienonu i benzylidenoacetofenonu J. Woliński, Roczniki Chem. 26, 168 (1952)].

226. 2-(p-BROMOFENYLO)-3,4,5,6-CZTEROFENYLOPIRYDYNA

Opracował J. Woliński



Odczynniki		Aparatura	
Czterofenylocyklopentadienon	19,2 g	Kolba kulista	50 ml
p-Bromobenzonitryl	18 g	Chłodnica powietrzna	
Alkohol etylowy	250 g	Chłodnica zwrotna	
Benzen	50 ml	Lejek sitowy	
Wodorotlenek sodowy	5 g	Kolba ssawkowa	300 ml
Chlorek wapniowy		Rurka do chlorku wapniowego	
		Chłodnica Liebiga	
		Łaźnia wodna	
		Kolby stożkowe	

Mieszaninę 19,2 g (0,05 mola) czterofenylocyklopentadienonu i 18 g (0,1 mola) p-bromobenzonitrylu ogrzewa się do słabego wrzenia w kolbie kulistej poj. 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną z rurką z chlorkiem wapniowym.

Szkarłatne zabarwienie masy reakcyjnej zanika po upływie ok. 34 godz. Produkt wymywa się ok. 50 ml wrzącego alkoholu etylowego, dodaje 5 g wodorotlenku sodowego i 20 ml wody. Następnie mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 3 godz. w celu zhydrolizowania resztek p-bromobenzonitrylu. Alkohol oddestylowuje się z łaźni wodnej, do pozostałości dodaje 100 ml wody, wydzielony osad pochodnej pirydyny odsącza na lejku sitowym, przemywa kilkakrotnie wodą i suszy w temp. 120°.

W celu oczyszczenia osad krystalizuje się kilkakrotnie z mieszaniny 7 cz. alkoholu etylowego i 3 cz. benzenu.

Wydajność: 23,3 g (86,6% wyd. teor.) żółtawej substancji o *tt.* 256—257°.

2-(p-Bromofenylo)-3,4,5,6-czterofenylopirydyna rozpuszcza się dobrze w węglowodorach aromatycznych, chloroformie, gorzej w alkoholu i eterze; w wodzie jest zupełnie nierozpuszczalna. Z kwasami nie daje soli. Wyjątkiem jest kwas nadchlorowy, z którym daje krystaliczny nadchloran.

Metody otrzymywania

2-(p-Bromofenylo)-3,4,5,6-czterofenylopirydynę otrzymuje się z czterofenylocyklopentadienonu i p-bromobenzonitrylu [W. Polaczkowa, J. Woliński, Roczniki. Chem. **26**, 407 (1952)].

XXVIII. CYJANOETYLOWANIE

Opracował J. Michalski

Akrylonitryl (cyjanek winylu) wykazuje wielką zdolność przyłączania substancji zawierających ruchliwe atomy wodoru

$$R-H + CH_2=CH\cdot CN \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$$

Akrylonitryl przyłącza pewne typy węglowodorów i chlorowcopochodnych, wodę, alkohole, siarkowodór, tioalkohole, amoniak, aminy, aldehydy, ketony, nitropochodne alifatyczne, pochodne typu estru acetylooctowego i estru malonowego oraz niektóre inne rodzaje związków organicznych.

Wysycenie wiązania etylenowego w akrylonitrylu prowadzi do powstania pochodnych cyjanku etylu, dlatego reakcję tę nazywamy najczęściej cyjanoetylowaniem.

Reakcja cyjanoetylowania należy do obszernej grupy przemian przebiegających w obecności katalizatorów zasadowych, a polegających na przyłączaniu związków zawierających ruchliwe atomy wodoru do α, β-nienasyconych cyjanków, ketonów, estrów itp. Przemiany te, określane ogólnie jako reakcje Michaela, zachodzą szczególnie łatwo z akrylonitrylem. Reakcji z akrylonitrylem ulegają liczne związki, których aktywność nukleofilowa w stosunku do innych układów nienasyconych typu α, β jest znikoma.

Reakcje cyjanoetylowania, z pewnymi nielicznymi zresztą wyjątkami, wymagają obecności katalizatora zasadowego. Stosowane są następujące katalizatory: tlenki, wodorotlenki, wodorki oraz amidki sodu i potasu, wreszcie sam sód i potas. Szczególnie czynnym katalizatorem okazał się wodorotlenek benzylotrójmetyloamoniowy (Triton B), prawdopodobnie na skutek swej dobrej rozpuszczalności w związkach organicznych. W wyjątkowych przypadkach (aminy aromatyczne) stosuje się katalizatory kwasowe. Katalizatorów używa się w ilościach 1—5%.

Reakcje prowadzi się bez rozpuszczalnika lub (częściej) w rozpuszczalnikach obojętnych, jak np. dioksan, benzen, pirydyna i cyjanek metylu. Niekiedy stosuje się trzeciorzędowy alkohol butylowy. Reakcję należy wówczas prowadzić w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej. W wyjątkowych przypadkach reakcję cyjanoetylowania prowadzi się w środowisku wodnym lub alkoholowym.

Przyłączanie do akrylonitrylu związków zawierających czynny wodór przebiega często gwałtownie i z wydzielaniem dużych ilości ciepła. Aby

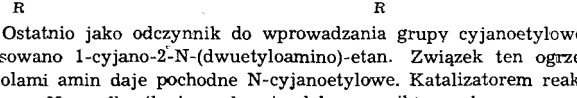
zapewnić łagodny przebieg reakcji, akrylonitryl należy dodawać stopniowo, reakcję prowadzić w kolbie zaopatrzonej w mieszadło i termometr i mieć przygotowaną łaźnię chłodzącą.

W uproszczonym schemacie cyjanoetylowania zaznaczono tylko jeden kierunek przebiegu reakcji; trzeba jednak pamiętać, że jest ona odwracalna. Po zakończeniu reakcji zasadowy katalizator należy zobojętnić. Jest to szczególnie ważne wtedy, gdy produkt reakcji poddaje się destylacji. Zachowanie środowiska zasadowego może wówczas prowadzić do dysocjacji produktu przyłączenia na substraty i polimery akrylonitrylu.

Wyczerpujące dane bibliograficzne dotyczące typowych przykładów cyjanoetylowania można znaleźć w odpowiedniej literaturze monograficznej [Bayer, Angew. Chem. **61**, 229 (1949); Bruson, Org. Reactions, **5**, 79 (1949); Terentiew i Kost, Reakcji i mietody issledowanija organiczeskich sojedinienij, Kniga wtoraja, str. 47—208, Moskwa 1952].

W literaturze chemicznej opisane są również reakcje wprowadzania grupy cyjanoetylowej bez użycia cyjanku winylu.

Aldehydy i ketony zawierające aktywny atom wodoru w położeniu α do grupy karbonylowej, ogrzewane z cyjanohydryną etylenu w obecności katalizatora zasadowego i w środowisku rozpuszczalnika, z którym można oddestylować wodę, reagują wg następującego schematu [Bruson i Niederhausen, pat. am. 2,437,906; Chem. Abstr. **42**, 4196 (1948)]:



Ostatnio jako odczynnik do wprowadzania grupy cyjanoetylowej zastosowano 1-cyjano-2-N-(dwuetyloamino)-etan. Związek ten ogrzewany z solami amin daje pochodne N-cyjanoetylowe. Katalizatorem reakcji są kwasy. Na podkreślenie zasługują dobre wyniki uzyskane z aminami aromatycznymi, które z trudnością reagują z cyjankiem winylu.

227. β-ALANINA

Opracował J. Wolf

Odczynniki		Aparatura	
Akrylonitryl	16,6 g	Autoklaw do 50 at	1 l
Amoniak, roztwór 25-proc.	151 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Dwufenyloamina	0,37 g		
Metanol			

W autoklawie poj. 1 l umieszcza się 16,6 g (0,31 mola) akrylonitrylu świeżo przedestylowanego znad hydrochinonu (1% hydrochinonu w sto-

sunku do ciężaru akrylonitrylu), 151 g (2,24 mola) 25-proc. amoniaku, 353 g wody destylowanej i 0,37 g dwufenyloaminy jako stabilizatora. Następnie ogrzewa się autoklaw w ciągu 8 godz. do temp. 150° (ciśnienie 14—15 at). Po ostygnięciu sączy się zawartość autoklawu i ogrzewa przez 30 min. na łaźni wodnej z małą ilością węgla aktywnego. Po przesączeniu roztwór zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem do konsystencji syropu, dodaje się 30—40 ml metanolu i pozostawia w lodówce przez noc. Następnie odsącza się kryształy β-alaniny i suszy je w temp. 100°.

Wydajność: ok. 6,6 g (24% wyd. teor.). *Tt.* 198° (z rozkładem).

Z ługów pokrystalicznych po oddestylowaniu metanolu przez powtórne ogrzewanie ich w autoklawie z wodnym roztworem amoniaku można otrzymać dalsze ilości β-alaniny. W ten sposób, przez kilkakrotne powtórzenie procesu, osiąga się wydajność ok. 60%.

Metody otrzymywania

β-Alaninę można otrzymać z imidu kwasu bursztynowego przez działanie podbrominem sodowym (Praktikum po biochimii żiwotnych, str. 120, 1950), z cyjanohydryny etylenowej lub z akrylonitrylu przez działanie amoniaku [pat. am. 2 364 538], przez katalityczną redukcję estru lub soli kwasu cyjanooctowego [pat. am. 2 367 436], przez hydrolizę β-aminopropionitrylu [Org. Synth. **27**, 1], przez działanie ciekłym amoniakiem na akrylan metylu [Morsch, Monatsh. **63**, 220 (1933)].

228. p-TOLILO-β-CYJANOETYLOSULFON

Opracował J. Michalski

$$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Na + CH_2{=}CH \cdot CN + NaH_2PO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot CN + Na_2HPO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Sól sodowa kwasu p-tolilosulfinowego (dwuwodna)	4,31 g *(1)*	Kolba z płaskim dnem	100 ml
Cyjanek winylu	1,3 g	Płaszcz do ogrzewania lejka	
Fosforan jednosodowy	3 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Do kolby z płaskim dnem, poj. 100 ml, ze szczelnym korkiem, wlewa się roztwór 4,31 g (0,02 mola) soli sodowej kwasu p-tolilosulfinowego, 1,3 g (0,025 mola) cyjanku winylu i 3 g fosforanu jednosodowego w 50 ml wody. Po upływie ok. 15 min. następuje zmętnienie i zaczynają wypadać blaszkowate kryształy p-tolilo-β-cyjanoetylosulfonu. Kolbę pozostawia się przez 3 dni w temp. pokojowej. Wytrącone kryształy odsącza się i przemywa zimną wodą. Otrzymany w ten sposób sulfon jest stosunkowo

czysty (*tt.* 93°) i może być użyty do hydrolizy na kwas β-(p-tolilosulfonylo)-propionowy. W celu dalszego oczyszczenia otrzymany produkt krystalizuje się z wody lub alkoholu.

Wydajność: 3,85 g (92% wyd. teor. w stosunku do soli sodowej kwasu p-tolilosulfinowego).

Produkt ma postać bezbarwnych blaszek (z wody) topiących się w temp. 94,5—95°.

Uwagi

1. Można użyć soli sodowej kwasu p-tolilosulfinowego otrzymanej wg Org. Synth. Coll. Vol. I, 492.

Metody otrzymywania

Opisany wyżej sposób postępowania oparty jest na metodzie cyjanoetylowania kwasów sulfinowych opracowanej przez Achmatowicza i Michalskiego (praca nie opublikowana), β-cyjanoetylosulfon można również otrzymać przez utlenienie siarczku p-tolilo-β-cyjanoetylowego za pomocą nadtlenku wodoru [Hurd. Gershbein. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2328 (1947)].

229. SIARCZEK FENYLO-β-CYJANOETYLOWY

Opracował J. Michalski

$$C_6H_5 \cdot SH + CH_2{=}CH \cdot CN \longrightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot CN$$

Odczynniki		Aparatura	
Tiofenol	22 g	Kolba kulista	100 ml
Cyjanek winylu	16 g	Chłodnica zwrotna	
Piperydyna	0,1 g (*1*)	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się mieszaninę 22 g (0,2 mola) przedestylowanego tiofenolu i 16 g (0,3 mola) przedestylowanego, stabilizowanego hydrochinonem (*2*), cyjanku winylu. Po dodaniu 0,1 g piperydyny zawartość kolby należy starannie wymieszać. Mieszaninę reagującą, która ulega nieznacznemu samorzutnemu ogrzaniu, pozostawia się na 15 min., a następnie ogrzewa w ciągu 1 godz. na łaźni wodnej. Surowy siarczek fenylo-β-cyjanoetylowy zawierający nadmiar cyjanku winylu destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję $167—8^{0}{}_{14}$.

Wydajność: 31,5 g (96% wyd. teor. w stosunku do tiofenolu).

Produkt ma postać bezbarwnej, oleistej cieczy (*3*).

Uwagi

1. Cyjanoetylowanie tiofenolu przebiega równie zadowalająco w obecności innych zasad, jak np. trójetyloaminy, morfoliny itp.

2. Cyjanek winylu stabilizuje się przez dodanie 0,5% hydrochinonu
3. Produkt reakcji po pierwszej destylacji ma jeszcze zapach śladów tiofenolu.

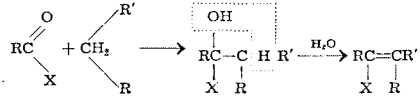
Metody otrzymywania

Siarczek fenylo-β-cyjanoetylowy otrzymuje się przez cyjanoetylowanie tiofenolu [Hurd, Gersbein, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2328 (1947)].

XXIX. REAKCJE OPARTE NA ALDOLIZACJI

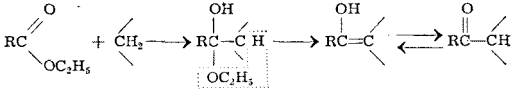
Opracowała J. Delesówna

Związki zawierające grupę karbonylową: aldehydy, ketony i estry reagują w środowisku słabo zasadowym ze związkami zawierającymi reaktywną grupę metylenową według ogólnego schematu



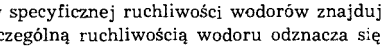
X = H, OR, alkil lub aryl.

Produkt kondensacji łatwo ulega odwodnieniu bądź też traci cząsteczkę alkoholu, jeżeli reagentem z grupą karbonylową jest ester



i tworzy się związek nienasycony. W przypadku oderwania się cząsteczki alkoholu powstaje enol, który w mniejszym lub większym stopniu, zależnie od swej budowy, ulega przegrupowaniu na keton.

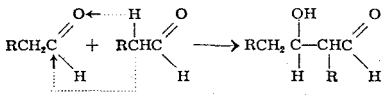
Reaktywną grupę metylenową zawierają aldehydy, ketony, estry, związki nitrowe i nitryle. Wpływ grupy charakterystycznej



na cząsteczkę przejawia się w specyficznej ruchliwości wodorów znajdujących się przy węglu α.

Szczególną ruchliwością wodoru odznacza się grupa metylenowa związana bezpośrednio z dwiema wyżej wymienionymi grupami charakterystycznymi. Np. dwuketony typu $RCOCH_2COR$ reagują łatwiej niż metyloketony.

Najprostszym przykładem reakcji aldolizacji jest tworzenie się aldolu przez kondensację dwóch cząsteczek aldehydu alifatycznego



Wodór stojący przy węglu α odrywa się jako proton i przesuwa do tlenu karbonylowego drugiej cząsteczki. Jednocześnie wolna para elektronów przy węglu α wysyca oktet węgla karbonylowego drugiej cząsteczki rozluźniony wskutek polaryzacji wiązania C=O.

Najczęściej stosowanymi słabo zasadowymi czynnikami, wobec których prowadzi się kondensację aldolową, są: węglan sodowy, węglan potasowy, cyjanek potasowy, octan sodowy, rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego lub siarczyn sodowy[1]).

Najprostszy aldol $CH_3CHOHCH_2CHO$ otrzymuje się w sposób następujący: do mieszaniny wody, lodu i aldehydu octowego, oziębionej do temp. -12^0 wprowadza się stopniowo, tak aby temperatura nie przekroczyła -8^0, roztwór cyjanku potasowego. Mieszaninę pozostawia się w lodówce na przeciąg 30 godz. i wytworzony aldol ekstrahuje się eterem [L. Claisen, Ann. **306,** 323 (1899)].

Użycie węglanu sodowego zamiast cyjanku potasowego pozwala na prowadzenie reakcji w temperaturze wyższej 10—30° [V. Grignard i J. Reif, Bull. soc. chim. [4] **1,** 114 (1907)].

W podobny sposób otrzymuje się aldole z wyższych aldehydów alifatycznych.

Jak widać z przytoczonych przykładów, na ogół stosuje się bardzo łagodne warunki reakcji; zaostrzenie ich prowadzi do produktów przemiany aldolu; następuje bądź odwodnienie aldolu i przejście w aldehyd nienasycony, bądź też dalsza kondensacja aldolu [A. Lieben, Monatsh. **22,** 289 (1901); V. Neuständer, Monatsh. **27,** 903 (1906); H. S. Raper, J. Chem. Soc. **91,** 1831 (1907)].

Analogicznie do aldolizacji aldehydów zachodzi kondensacja dwóch cząsteczek ketonu

$$RCH_2COCH_2R + RCH_2CCCH_2R \longrightarrow (RCH_2)_2COHCHCOCH_2R$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R$$

Produkty tej kondensacji, hydroksyketony zwane ketolami, tworzą się nieco trudniej i z dużo mniejszą wydajnością niż aldole. Mała wydajność ketolu jest spowodowana tym, że kondensacja ketonu jest reakcją odwracalną, której stan równowagi odpowiada znacznie większej ilości ketonu niż ketolu. Np. aceton ulega tylko w niewielkim stopniu kondensacji na odpowiedni ketol

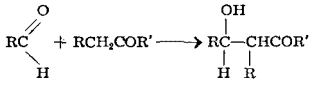
$$CH_3COCH_3 + CH_3COCH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2COHCH_2COCH_3$$

Ponieważ jednak rozpad tego ketolu na aceton w nieobecności czynnika zasadowego jest bardzo powolny, można osiągnąć dużą wydajność

[1]) Kondensacja aldolowa może zachodzić również w środowisku kwaśnym [A. Wurtz, J. prakt. Chem. **5,** 457 (1872)].

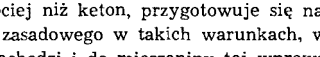
stosując specjalną technikę pracy, umożliwiającą oddzielanie w czasie kondensacji produktu od mieszaniny reagującej [J. B. Conant i N. Tuttle, Org. Synth. Coll. Vol. **1**, 199].

Kondensacja aldehydów z ketonami, prowadząca również do otrzymania hydroksyketonów, zachodzi w podobnych warunkach i wobec tych samych czynników zasadowych, co aldolizacja dwóch cząsteczek aldehydu.

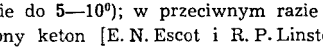


Jednoczesnej kondensacji dwóch cząsteczek aldehydu lub dwóch cząsteczek ketonu unika się wykorzystując różnice w reaktywności obu związków karbonylowych. Ponieważ aldehyd reaguje z grupą metylenową o wiele szybciej niż keton, przygotowuje się najpierw mieszaninę ketonu i czynnika zasadowego w takich warunkach, w których kondensacja ketonu nie zachodzi i do mieszaniny tej wprowadza się stopniowo aldehyd. Mieszaninę reagującą oziębia się dość silnie poniżej 0° (czasami wystarczy oziębienie do 5—10°); w przeciwnym razie w znacznej ilości powstaje nienasycony keton [E. N. Escot i R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1930**, 911].

Aldehydy aromatyczne mogą reagować również z dwiema cząsteczkami ketonu



Powstające w reakcji 1,5-dwuketony rozkładają się w wyższej temperaturze według równania



W wyniku reakcji otrzymuje się nienasycony keton; ostateczny więc produkt kondensacji jest taki sam jak otrzymany w reakcji aldehydu z jedną cząsteczką ketonu.

Mimo że aldole są produktami kondensacji dwóch cząsteczek aldehydu, to jednak terminem „aldolizacja" określa się wszystkie reakcje kondensacji oparte na tym samym mechanizmie co mechanizm tworzenia się aldolu.

Aldole są przeważnie produktami pośrednimi w reakcjach otrzymywania związków α, β-nienasyconych.

OTRZYMYWANIE NIENASYCONYCH ALDEHYDÓW I KETONÓW

Odwodnienie aldolu na związek nienasycony zachodzi przeważnie już w warunkach reakcji, jeżeli kondensację prowadzi się w temperaturze pokojowej lub z jednoczesnym ogrzewaniem. W przypadku kondensacji aldehydu alifatycznego z ketonem unika się reakcji między dwiema cząsteczkami aldehydu w ten sam sposób jak przy otrzymywaniu hydroksyketonów.

Specjalna metodyka pracy jest zbyteczna, jeżeli aldehyd nie jest zdolny do tworzenia aldolu. Dotyczy to szczególnie kondensacji aldehydów aromatycznych z ketonami, którą przeważnie przeprowadza się w ten sposób, że miesza się równoważne ilości aldehydu i ketonu, rozcieńcza je etanolem lub metanolem i następnie dodaje się do mieszaniny czynnik kondensujący.

Podwyższenie temperatury reakcji kondensacji nie jest jedynym czynnikiem stosowanym w celu ilościowego odwodnienia aldolu na nienasycony aldehyd lub keton. Łatwość odszczepiania się cząsteczki wody od aldolu uzależniona jest również od środka kondensującego. Z czynników zasadowych najczęściej stosuje się stężone roztwory wodne lub alkoholowy roztwór wodorotlenku sodowego i metylan lub etylan sodowy.

Oprócz związków o charakterze zasadowym, stosowanych jako środki kondensujące, do otrzymywania nienasyconych aldehydów i ketonów używa się również chlorku cynkowego [B. Zaar, Ber. Schimmel 1929, 309] i mocnych kwasów, jak kwasu siarkowego lub solnego. Np. tlenek mezytylu otrzymuje się przez kondensację acetonu w obecności kwasu solnego, mimo że kondensację acetonu na ketol prowadzi się w środowisku zasadowym.

Doświadczenia wykazują, że przy otrzymywaniu nienasyconych aldehydów i ketonów alifatycznych lepsze wyniki osiąga się prowadząc kondensację w środowisku kwaśnym. Natomiast dla związków aromatycznych wydajniejsza jest kondensacja w środowisku zasadowym.

Podczas kondensacji acetonu oprócz tlenku mezytylu otrzymuje się również produkty o większej cząsteczce: foron i mazytylen. Inne ketony dają także produktu kondensacji nie tylko dwóch, ale i trzech cząsteczek ketonu.

$$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 + CH_3COCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}C(CH_3)_2$$

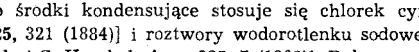
W przypadku gdy chodzi o otrzymanie produktu pierwszego stadium kondensacji, reakcję prowadzi się w takich warunkach, aby powstał tylko aldol, który następnie odwadnia się przez destylację znad małych ilości jodu.

OTRZYMYWANIE NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW NITROWYCH I NIENASYCONYCH NITRYLI

Aldehyd benzoesowy i inne aldehydy aromatyczne kondensują się z pierwszorzędowymi nitroparafinami według ogólnego schematu

Jako środki kondensujące stosuje się chlorek cynkowy [B. Priebs, Ann. **225**, 321 (1884)] i roztwory wodorotlenku sodowego lub potasowego [J. Thiele i S. Haeckel, Ann. **325**, 7 (1902)]. Dobre rezultaty daje również kondensacja w obecności pierwszo i drugorzędowych amin alifatycznych [E. Knoevenagel i L. Walter, Ber. **37**, 4502 (1904)].

Praktyczne zastosowanie kondensacji aldolowej do otrzymywania nienasyconych nitryli ogranicza się do produktów kondensacji aldehydu benzoesowego i jego pochodnych lub furfurolu z cyjankiem benzylu lub jego pochodnymi.

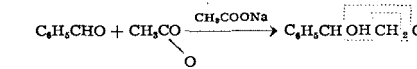


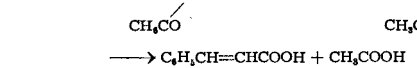
W przypadku otrzymywania α,β-dwufenylo-α-cyjanoetylenu kondensację prowadzi się w obecności etylanu sodowego [H. Frost, Ann. **250**, 157 (1889)].

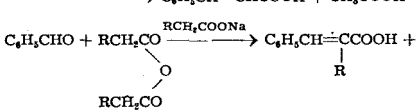
OTRZYMYWANIE NIENASYCONYCH KWASÓW I ESTRÓW

Synteza Perkina

Metodą Perkina otrzymuje się kwasy α,β-nienasycone (przeważnie kwas cynamonowy i jego pochodne) przez ogrzewanie aldehydów aromatycznych z bezwodnikami kwasów typu RCH_2COOH w obecności soli tych samych kwasów.

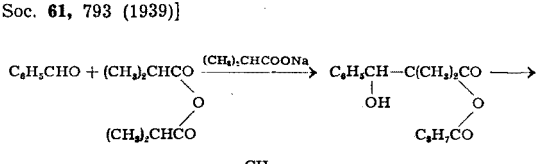






Reakcja Perkina nie prowadzi do otrzymania nienasyconych kwasów, jeżeli bezwodnik poddany kondensacji zawiera tylko jeden wodór

przy węglu α. Wtedy produktem reakcji jest aldol niezdolny do utraty cząsteczki wody. Spostrzeżenie to potwierdza podany mechanizm reakcji Perkina. Jako przykład może służyć kondensacja aldehydu benzoesowego z bezwodnikiem izomasłowym [R. Fittig i H. Jayne, Ann. **216**, 115 (1883); R. Fittig i P. Ott, Ann. **227**, 61 (1885); C. Hauser i D. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **61**, 793 (1939)]



W dalszym ciągu grupy alkoholowe ulegają estryfikacji wskutek obecności nadmiaru bezwodnika.

Zamiast soli kwasów w reakcji Perkina można użyć innych środków kondensujących, jak węglan potasowy, trójetyloamina itd. [P. Kalnin, Helv. Chim. Acta **11**, 977 (1928)]. Jest to przekonywającym dowodem, że kondensacja zachodzi między aldehydem i bezwodnikiem, a nie między aldehydem i solą kwasu, jak przypuszczano dawniej. Są co prawda fakty doświadczalne, na podstawie których można by wnioskować, że w kondensacji biorą udział aldehyd i sól kwasu. Np. w wyniku reakcji mieszaniny aldehydu benzoesowego, maślanu sodu i bezwodnika octowego w temp. 100° otrzymuje się kwas α-etylocynamonowy, a nie cynamonowy [R. Fittig i H. Jayne, l. c.]. Stwierdzono jednak, że w temp. ok. 100° między bezwodnikiem octowym i solami sodowymi homologów kwasu octowego zachodzi reakcja wymiany, w wyniku której tworzy się octan sodowy i bezwodnik kwasu homologicznego. W wyższych temperaturach równowaga tej reakcji jest przesunięta na korzyść bezwodnika octowego [Michael i Hartman, Ber. **34**, 918 (1901)].

Kondensację aldehydów aromatycznych z bezwodnikami prowadzi się przeważnie w temp. 140—180°, przy czym czas ogrzewania wynosi 8—9 godz. W tych warunkach kwasy β-fenyloakrylowe ulegają częściowej dekarboksylacji, wskutek czego produktami ubocznymi w syntezie Perkina są węglowodory nienasycone

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + CO_2$$

Już w temp. ok. 200° związki nienasycone tworzą się ze znaczną wydajnością. Optymalną temperaturę reakcji, w której kondensacja zachodzi

względnie szybko, a produkty dekarboksylacji tworzą się w niewielkim stopniu, ustala się doświadczalnie dla poszczególnych kombinacji aldehyd — bezwodnik.

Wydajność reakcji Perkina zależy w dużym stopniu od rodzaju użytego do syntezy aldehydu. Niepodstawiony kwas cynamonowy otrzymuje się z wydajnością 40—50%. Wydajność kwasu cynamonowego można zwiększyć do 80—85% przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej małej ilości pirydyny [G. Bacharach i F. Brogau, J. Am. Chem. Soc. **50**, 3333 (1928)]. Ogrzewanie przez 24 godz. zamiast 8 wpływa także na zwiększenie wydajności do 70—75% [F. Böck, G. Lock i O. Schmidt, Monatsh. **64**, 401 (1934)].

Chlorowco- i nitropochodne aldehydu benzoesowego dają odpowiednie pochodne kwasu cynamonowego z większą wydajnością [F. Böck, G. Lock i O. Schmidt, l. c.]. Grupa wodorotlenowa w pierścieniu również zwiększa wydajność syntezy Perkina [T. Posner, J. prakt. Chem. [2] 82, 425 (1910)].

Położenie podstawnika wpływa również na wydajność, np. kwas o-metoksycynamonowy otrzymuje się z wydajnością 55%, a kwas p-metoksycynamonowy z wydajnością 30% [T. Posner, J. prakt. Chem. l. c.]. Najgorszą wydajność syntezy Perkina dają homologi aldehydu benzoesowego [F. Böck, G. Lock i O. Schmidt, l. c.]. Dlatego kwasy o-, m- i p-metylocynamonowego i kwasy p-alkoksycynamonowe otrzymuje się metodą Knoevenagla lub Claisena. Kwasów aminocynamonowych nie można otrzymać za pomocą reakcji Perkina.

Oprócz aldehydu benzoesowego i jego pochodnych, z bezwodnikami kwasowymi kondensują się aldehydowe pochodne dwufenylu i naftalenu, poza tym furfurol i 2-formylotiofen. Natomiast synteza Perkina z aldehydowymi pochodnymi pirydyny i chinoliny — daje wyniki ujemne. Aldehydy alifatyczne kondensują się z bezwodnikami kwasowymi w bardzo nieznacznym stopniu; dlatego kwasy β-alkiloakrylowe otrzymuje się przeważnie metodą Knoevenagla.

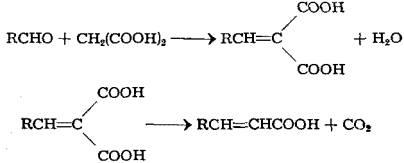
Wszystkie bezwodniki kwasów typu $(RCH_2CO)_2O$ ulegają kondensacji z aldehydami. Warunkiem otrzymania kwasu β-fenyloakrylowego jest obecność dwóch wodorów przy węglu α; R może być zarówno resztą alifatyczną, jak i aromatyczną. Bezwodnik propionowy, masłowy i kapronowy kondensują się z aldehydami aromatycznymi w niższej temperaturze (100°) niż bezwodnik octowy, przy czym wydajność odpowiedniego kwasu α-alkilocynamonowego jest większa.

Obecność kwasu octowego w mieszaninie reagującej obniża wydajność reakcji; dlatego wszystkie substraty do syntezy Perkina muszą być dokładnie osuszone, aby możliwość hydrolizy bezwodnika zmniejszyć do minimum.

Synteza Knoevenagla-Doebnera

Metoda Knoevenagla polega na kondensacji aldehydów zarówno alifatycznych, jak i aromatycznych z kwasem malonowym.

Produkt reakcji — kwas alkilidenomalonowy — ulega bardzo łatwo dekarboksylacji, w wyniku czego otrzymuje się nienasycony kwas jednokarboksylowy.



Czynnikami kondensującymi stosowanymi w reakcji Knoevenagla są przeważnie związki o charakterze zasadowym, mianowicie amoniak lub aminy. Niekiedy jednak kondensację prowadzi się wobec kwasu octowego lub bezwodnika octowego.

Modyfikacji metody Knoevenagla jest tak wiele, że trudno dać ogólny schemat prowadzenia reakcji. Knoevenagel stosował na 1 mol aldehydu aromatycznego 1 mol kwasu malonowego i 1 mol amoniaku wprowadzony w postaci 8-proc. roztworu alkoholowego. Po oddestylowaniu alkoholu ogrzewał mieszaninę przez godzinę na łaźni wodnej i następnie strącał kwas organiczny kwasem siarkowym [E. Knoevenagel, Ber. **31**, 2606 (1898)].

Najważniejsza modyfikacja Doebnera polega na zastąpieniu amoniaku pirydyną, którą stosuje się w pewnym nadmiarze, aby służyła jednocześnie jako rozpuszczalnik. Mieszaninę ogrzewa się przez 3 godz. na łaźni wodnej, następnie oziębia i zakwasza. Z niektórych doświadczeń prowadzonych z pirydyną wynika, że najlepsze rezultaty osiąga się wtedy, gdy w początkowym okresie kondensacji, połączonym z bardzo energicznym wydzielaniem się dwutlenku węgla, ogrzewa się mieszaninę na łaźni wodnej, później natomiast przenosi ją na łaźnię piaskową i ogrzewa w temp. 110—120°. Oprócz amoniaku i pirydyny jako środki kondensujące w syntezie Knoevenagla stosuje się piperydynę oraz izochinolinę, chinolinę i inne zasady trzeciorzędowe. Wydaje się, że najczynniejszym środkiem kondensującym jest piperydyna, gdyż nawet mała jej ilość dodana do mieszaniny reakcyjnej znacznie zwiększa wydajność. Pod wpływem niektórych amin stosowanych w syntezie Knoevenagla zachodzi przemieszczenie podwójnego wiązania w powstałym kwasie nienasyconym; zamiast kwasu α,β-nienasyconego tworzy się kwas β,γ-nienasycony [S. E. Boxer i R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1931**, 740]. Działanie takie wykazują szczególnie dwumetyloanilina i trójetanoloamina. Kwas

octowy i bezwodnik octowy są stosowane rzadziej w syntezie Knoevenagla niż aminy i to wyłącznie do kondensacji aldehydów alifatycznych z kwasem malonowym.

W podobnych warunkach i w ten sam sposób jak kwas malonowy reaguje z aldehydami kwas cyjanooctowy

$$RCHO + CNCH_2COOH \longrightarrow RCH{=}C(CN)COOH \longrightarrow RCH{=}CHCN + CO_2$$

Produktem reakcji jest kwas β-alkilo-α-cyjanoakrylowy, który w wyższej temperaturze traci cząsteczkę dwutlenku węgla i przechodzi w nienasycony nitryl.

Malonian etylowy kondensuje się również z aldehydami w obecności amin lub bezwodnika octowego. W wyniku reakcji z aldehydem alifatycznym, w obecności amin jako środków kondensujących, tworzą się głównie estry nasycone wskutek kondensacji dwóch cząsteczek estru malonowego z jedną cząsteczką aldehydu

$$CH_3CHO + 2\,CH_2(COOR)_2 \longrightarrow CH_3CH\begin{<}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{>}$$

Aldehydy aromatyczne natomiast reagują z jedną cząsteczką malonianu dając estry nienasycone

$$C_6H_5CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}C\begin{<}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{>}$$

Oprócz metody Perkina i Knoevenagla częste zastosowanie do syntezy kwasów β-fenyloakrylowych ma metoda opracowana przez Claisena [L. Claisen, Ber. **23**, 978 (1890)], polegająca na kondensacji aldehydów aromatycznych z estrami typu RCH_2COOR wobec sodu. Produktem reakcji jest ester kwasu nienasyconego, z którego przez hydrolizę otrzymuje się wolny kwas

$$ArCHO + RCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow ArCH{=}\underset{\displaystyle R}{C}COOC_2H_5 + H_2O$$

Syntezę przeprowadza się w sposób następujący: w kolbie Witta przygotowuje się rozdrobniony sód („molekularny") i następnie wprowadza się suchy oziębiony do temp. 0° ester i parę kropli bezwodnego alkoholu. Kolbę oziębia się lodem i mieszając mechanicznie wkrapla się stopniowo aldehyd. Temperatura reakcji musi być niska i tak dobrana, aby nie zachodziła kondensacja dwóch cząsteczek estru, lecz tylko reakcja między aldehydem i estrem. W syntezie tej stosuje się dość duży nadmiar estru, który służy jednocześnie jako rozpuszczalnik.

OTRZYMYWANIE β-KETOESTRÓW I β-DWUKETONÓW (synteza Claisena)

Poza omówioną metodą otrzymywania nienasyconych estrów, do typu syntezy Claisena zaliczamy następujące reakcje kondensacji:

1. Kondensacja dwóch cząsteczek estru

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH \qquad [1]$$

w wyniku której powstają β-ketoestry.

2. Kondensacja estru z ketonem alifatycznym, alifatyczno-aromatycznym lub alifatyczno-heterocyklicznym

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_2COCH_3 + C_2H_5OH$$
$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COC_6H_5 \longrightarrow CH_3COCH_2COC_6H_5 + C_2H_5OH$$

w wyniku której otrzymuje się 1,3-dwuketony.

Reakcje te przebiegają w środowisku bezwodnym wobec następujących czynników zasadowych: etylanu sodowego, amidku sodowego, trójfenylosodometanu i niektórych związków magnezoorganicznych, np. bromku izopropylomagnezowego.

Klasycznym przykładem reakcji Claisena jest synteza acetylooctanu etylu [1]. Kondensację dwóch cząsteczek octanu etylu wykonuje się w ten sposób, że do starannie oczyszczonego estru wprowadza się sód w postaci drutu i następnie ogrzewa się mieszaninę estru z sodem do łagodnego wrzenia tak długo, aż cała ilość sodu ulegnie rozpuszczeniu.

W ten sam sposób przeprowadza się syntezę wielu innych β-ketoestrów. W wyniku dokładnych badań stwierdzono, że nie sód, lecz alkoholan sodu jest czynnym środkiem kondensującym, gdyż zapoczątkowanie reakcji wymaga zawsze zastosowania pewnych, niewielkich ilości alkoholu [S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc. **51**, 3124 (1924)]. Octan etylu nawet starannie oczyszczony zawiera ślady etanolu, w innych przypadkach dodaje się niewielką ilość bezwodnego alkoholu, wystarczającą do zapoczątkowania reakcji. Wydzielający się w wyniku kondensacji alkohol rozpuszcza stopniowo sód, tak że alkoholan sodu tworzy się stale w miarę postępu reakcji.

Duża zawartość alkoholu w wyjściowym estrze jest szkodliwa, ponieważ reakcja Claisena jest odwracalna; β-ketoester pod wpływem alkoholu i alkoholanu sodu rozpada się z powrotem na dwie cząsteczki estru. Odwracalność reakcji Claisena powoduje zmniejszenie wydajności, szczególnie podczas kondensacji estrów wyższych kwasów tłuszczowych RCH_2COOH [W. Dieckmann, Ber. **33**, 2670 (1900)]

$$CH_3CH_2COOC_2H_5 + CH_3CH_2COOC_2H_5 \underset{}{\overset{NaOC_2H_5}{\rightleftarrows}} CH_3CH_2CO\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Dobrą wydajność α-alkilo-β-ketoestru można uzyskać prowadząc kondensację pod zmniejszonym ciśnieniem [R. R. Briese i S. M. McElvain,

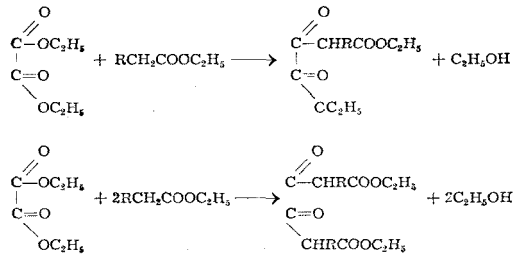
J. Am. Chem. Soc. **55**, 1697 (1933)]. Polepszenie wydajności jest związane z oddestylowywaniem etanolu w czasie reakcji.

Estry zawierające jeden atom wodoru przy węglu α kondensują się również na β-ketoestry, ale tylko wobec trójfenylosodometanu.

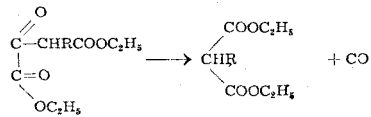
W reakcji Claisena mogą reagować estry dwóch różnych kwasów. Jednorodny produkt reakcji otrzymuje się jednak tylko wtedy, gdy jeden z estrów nie zawiera czynnej grupy metylenowej; wtedy jego udział w reakcji polega tylko na acylowaniu drugiego składnika. W przeciwnym razie produkt kondensacji jest mieszaniną czterech różnych β-ketoestrów.

Praktyczne znaczenie ma kondensacja mieszana następujących estrów nie zawierających czynnej grupy metylenowej: mrówczanu etylu, benzoesanu etylu i szczawianu etylu.

Szczawian etylu może reagować z jedną lub z dwiema cząsteczkami drugiego estru w zależności od stosunków stechiometrycznych obu związków



Ester etoksalilowy pod wpływem ogrzewania łatwo traci cząsteczkę tlenku węgla i przechodzi w pochodną kwasu malonowego



Warunki stosowane do otrzymywania β-ketoestrów są bardzo różne. Czas reakcji waha się od kilku minut do kilku dni, temperatura — od 25 do 140°. Zawsze natomiast wymagane są bardzo czyste, bezwodne substancje wyjściowe i dokładnie osuszona aparatura zabezpieczona przed dostępem wilgoci.

Najlepsze wyniki osiąga się stosując jako środek kondensujący alkoholan sodu nie zawierający alkoholu. Ponieważ przygotowanie tego czynnika jest kłopotliwe, często więc stosuje się metodykę pracy używaną do syntezy acetylooctanu etylu, jeżeli tylko ten sposób postępowania nie wpływa ujemnie na wydajność. Sód wprowadzony do estru rozpuszcza się stopniowo w wydzielającym się w wyniku kondensacji alkoholu, wskutek czego tworzy się alkoholan wprost w mieszaninie reagującej. Połączone jest to jednak z wydzielaniem się wodoru, co uniemożliwia zastosowanie tej metody w razie obecności w mieszaninie reagującej łatwo redukujących się substancji.

Sód wprowadza się w takiej postaci, aby jego powierzchnia zetknięcia z estrem była jak największa, a więc albo w postaci drutu, albo też jako tzw. sód „molekularny".

Rozpuszczalnikiem w reakcji Claisena jest przeważnie nadmiar estru, poza tym niekiedy prowadzi się kondensację w suchym eterze, benzenie lub toluenie. Nadmiar octanu etylu w syntezie acetylooctanu etylu służy nie tylko jako rozpuszczalnik, lecz zapobiega również powstawaniu produktów ubocznych. Stwierdzono bowiem, że podczas kondensacji octanu etylu wobec dużych ilości sodu (2 mole sodu na 1 mol estru) w roztworze bezwodnego estru lub benzenu powstaje acetoina $CH_3CHOHCOCH_3$. Inne estry ulegają również w tych warunkach kondensacji acyloinowej [L. Bouveault i R. Locquin, Bull. soc. chim. [3] **35**, 629 (1906)]. Drugim produktem, który powstaje podczas kondensacji estru wobec dużych ilości sodu, jest α-dwuketon

$$2RCH_2COOR + 2Na \longrightarrow \begin{matrix} RCH_2CO \\ | \\ RCH_2CO \end{matrix} + 2RONa$$

Nadmiar estru w stosunku do sodu zapobiega obu tym reakcjom.

Synteza β-dwuketonów różni się od syntezy β-ketoestrów tylko niewielkimi zmianami w sposobie przeprowadzenia kondensacji. Zwykle postępuje się w ten sposób, że do kolby z czynnikiem kondensującym (przeważne etylanem sodu) wprowadza się ester jednocześnie silnie oziębiając, a następnie wkrapla się stopniowo keton w takim tempie, aby mieszanina łagodnie wrzała. Oziębienie zawartości kolby przed wprowadzeniem ketonu ma na celu uniknięcie kondensacji dwóch cząsteczek estru.

W celu otrzymania niektórych β-dwuketonów wprowadza się ester do gorącego etylanu sodu; jednak wtedy daje się od razu całą ilość ketonu i to natychmiast po wprowadzeniu estru. Dzięki małej szybkości reakcji tworzenia się β-ketoestru taki sposób prowadzenia kondensacji daje również dobrą wydajność β-dwuketonu.

Wskutek dużej skłonności do enolizacji β-dwuketony są związkami o charakterze słabo kwasowym. Tę własność wykorzystuje się nieraz do

wyodrębniania β-dwuketonów z mieszaniny poreakcyjnej. Mianowicie strąca się sól miedziowa β-dwuketonu, którą następnie po odsączeniu i przemyciu rozkłada się kwasem siarkowym [G. T. Morgan i H. G. Reeves, J. Chem. Soc. **123,** 447 (1923)].

Dobrą wydajność β-dwuketonów, tak samo jak w syntezie β-ketoestrów, uzyskuje się wtedy, gdy substraty są starannie oczyszczone, a aparatura zabezpieczona przed dostępem wilgoci.

Jako rozpuszczalnik mieszaniny reakcyjnej służy przeważnie nadmiar estru.

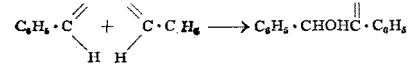
Przygotowanie rozdrobnionego (molekularnego) sodu. Sód uprzednio oczyszczony z tlenku zadaje się w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną dziesięciokrotną w stosunku wagowym ilością ksylenu, osuszonego również za pomocą sodu. Mieszaninę ogrzewa się do chwili, gdy ksylen zacznie wrzeć, a sód całkowicie się stopi. Wtedy przerywa się ogrzewanie i zawartość kolby wstrząsa energicznie tak, aby utworzyły się drobniutkie kropelki sodu, szybko krzepnące w miarę ostygania. Po całkowitym ostudzeniu ksylen dekantuje się i sód pokrywa innym obojętnym rozpuszczalnikiem, np. eterem lub natychmiast używa go do reakcji.

Przygotowanie alkoholanu sodu nie zawierającego alkoholu. Rozdrobniony sód znajdujący się w kolbie, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, zabezpieczonej przed dostępem wilgoci, pokrywa się dziesięciokrotną wagowo ilością obojętnego rozpuszczalnika (bezwodny ksylen, benzen, eter lub ligroina). Do wkraplacza wprowadza się obliczoną ilość bezwodnego alkoholu (1 mol alkoholu na 1 mol sodu), rozcieńczonego obojętnym rozpuszczalnikiem (2 objętości rozpuszczalnika na 1 objętość alkoholu). Zawartość kolby miesza się energicznie i wkrapla stopniowo alkohol. Po wkropleniu alkoholu mieszaninę ogrzewa się w dalszym ciągu mieszając, do chwili gdy cały sód ulegnie rozpuszczeniu. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik; ślady rozpuszczalnika usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem.

W ten sposób można otrzymać metylan i etylan sodu.

KONDENSACJA BENZOINOWA

Aldehydy aromatyczne nie są zdolne do aldolizacji, ponieważ nie mają wodorów przy węglu α. Jednak pod wpływem cyjanku potasowego (cyjanek sodowy i cyjanek baru działają tak samo) dwie cząsteczki aldehydu aromatycznego wiążą się ze sobą dając α-hydroksyketony



W szeregu aromatycznym reakcję tę nazywamy kondensacją benzoinową; nazwa ta pochodzi od pierwszego przedstawiciela tej klasy związków — benzoiny — produktu otrzymanego z dwóch cząsteczek aldehydu benzoesowego.

Podobnej kondensacji ulegają aldehydy alifatyczne, zawierające trzeciorzędowy atom węgla związany bezpośrednio z grupą karbonylową. Praktyczne znaczenie tej reakcji w szeregu alifatycznym jest jednak minimalne.

230. ALDEHYD CYNAMONOWY

Opracował J. Ciechanowski

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO \xrightarrow{NaOH} C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CHO + H_2O$$

Odczynniki			Aparatura	
Aldehyd benzoesowy (patrz **216**)		50 g	Kolba kulista z szeroką szyją	2 l
Aldehyd octowy (patrz 255)		50 g	Kolba Claisena	100 ml
Alkohol etylowy	(200 ml)	163 g	Wkraplacz	50 ml
Wodorotlenek sodowy roztwór 1-proc.		1200 ml	Rozdzielacz	2,5 l
Sól kuchenna		100 g	Łaźnia wodna	
Eter	(400 ml)	285 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Siarczan sodowy bezw.			Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie kulistej z szeroką szyją, poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, miesza się w ciągu 5 godz. w temperaturze pokojowej 1200 ml 1-proc. roztworu wodorotlenku sodowego (*1*), 200 ml alkoholu etylowego, 50 g (ok. 0 5 mola) aldehydu benzoesowego i 50 g (ok. 1 mol) aldehydu octowego (*2*).

Produkt reakcji zadaje się 100 g soli kuchennej i ekstrahuje trzykrotnie ok. 400 ml eteru (*3*). Wyciąg eterowy suszy się wyprażonym siarczanem sodowym, po czym oddestylowuje eter z łaźni wodnej (*4*). Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Początkowo przechodzi aldehyd benzoesowy (*tw.* $62^0{}_{10}$, $112{,}5^0{}_{100}$) następnie aldehyd cynamonowy (*tw.* $130^0{}_{20}$).

Wydajność: ok. 20 g (ok. 32% wyd. teor.).

Aldehyd cynamonowy jest żółtym olejem o charakterystycznym zapachu cynamonu. Pod ciśnieniem zwykłym wrze w temp. 252°, z częściowym rozkładem; *tw.* $118—120^0{}_{10}$, $128—130^0{}_{20}$; *tk.* —7,5°; jest mało rozpuszczalny w wodzie i eterze naftowym, dobrze rozpuszczalny w alkoholu, eterze i benzenie; utlenia się łatwo na powietrzu. Występuje w olejku „Cassia" (75—96%) i w olejku cynamonowym (65—75%). Używa się go do wyrobu sztucznego olejku cynamonowego.

Uwagi

1. W metodzie tej zastosowano alkohol etylowy jako środek homogenizujący mieszaninę. Ze względu na wrażliwość wszystkich trzech aldehydów na działanie alkaliów użyto do kondensacji bardzo rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego.

2. Należy mieć na uwadze, że zarówno aldehyd benzoesowy, jak i cynamonowy utleniają się bardzo łatwo na powietrzu; wszelkie więc operacje z tymi substancjami należy wykonywać szybko unikając zbytecznego kontaktu z powietrzem.

3. Do ekstrakcji można stosować benzen zamiast eteru, zwłaszcza gdy się otrzymuje większe ilości aldehydu cynamonowego.

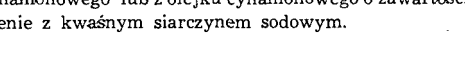
4. Najlepiej oddestylować eter z tej samej kolby, która będzie następnie użyta do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. W tym celu roztwór eterowy wlewa się do kolby z wkraplacza stopniowo, w miarę oddestylowania z niej eteru. Po oddestylowaniu całego eteru zamienia się wkraplacz na kapilarę.

Metody otrzymywania

Aldehyd cynamonowy otrzymuje się przez kondensację aldehydu benzoesowego z aldehydem octowym [Peine, Ber. **17**, 2117 (1884); Bert, Dorier, Compt. rend. **191**, 332 (1930)]. Można go również otrzymać z ω-chloroallilobenzu [Bert, Annequin, Compt. rend. **192**, 1315 (1931); Bert, Compt. rend **215**, 356 (1942)] oraz z olejku kassiowego zawierającego ok. 96% aldehydu cynamonowego lub z olejku cynamonowego o zawartości ok. 75% przez połączenie z kwaśnym siarczynem sodowym.

231. DWUBENZYLIDENOACETON

Opracowała St. Janiszewska-Brożkowa



$$2\,C_6H_5\cdot C(=O)H + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5 + 2\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy (patrz **216**)	53 g	Kolba kulista z szeroką szyją	1 l
Aceton	14,5 g	Mieszadło mechaniczne	
Alkohol etylowy	400 ml	Łaźnia wodna	
Wodorotlenek sodowy	50 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Do kolby kulistej z szeroką szyją, poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wlewa się roztwór 50 g NaOH w 500 ml wody i 400 ml

alkoholu etylowego (*1*). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej i energicznie mieszając do roztworu dodaje się połowę uprzednio przygotowanego roztworu 53 g (0,5 mola) świeżo przedestylowanego aldehydu benzoesowego i 14,5 g (0,25 mola) acetonu; po 15 min. wlewa się drugą połowę utrzymując temperaturę mieszaniny reagującej 20—25° i miesza się jeszcze w ciągu 0 5 godz. (*2*). Jasnożółty, kłaczkowaty osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą destylowaną aż do obojętnego odczynu przesączu i suszy na powietrzu. Surowy produkt krystalizuje się z alkoholu etylowego lub z octanu etylu (*3*). Czysty dwubenzylidenoaceton topi się w temp. 112°.

Wydajność: 43 g dwubenzylidenoacetonu (78% wyd. teor.).

Uwagi

1. Mniejsze stężenie NaOH wpływa na zmniejszenie szybkości powstawania dwubenzylidenoacetonu, a wskutek tego ułatwia przebieg reakcji ubocznych, powoduje zatem zmniejszenie wydajności dwubenzylidenoacetonu.

2. Jeżeli osad nie wytrąca się, należy mieszać dłużej, nawet przez kilka godzin.

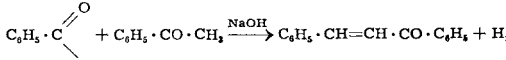
3. Stosuje się ok. 2,5 ml octanu etylu na 1 g substancji.

Metody otrzymywania

Powyższa metoda oparta jest na pracach Claisena [Ber. **14**, 2470 (1881); Ann. **223**, 141 (1884)]. Dwubenzylidenoaceton można otrzymać przez kondensację aldehydu benzoesowego z acetonem wobec środków kondensujących: chlorowodoru [Claisen, Claparede, Ber. **14**, 350 (1881)]; 10-proc. roztworu NaOH [Claisen, Ber. **14**, 2470 (1881)] oraz lodowatego kwasu octowego z kwasem siarkowym [Claisen, Ponder, Ann. **223**, 141 (1884)].

232. BENZYLIDENOACETOFENON
(Chalkon)

Opracowała St. Janiszewska-Brożkowa



Odczynniki

Acetofenon (patrz 66 i 67)	26 g
Aldehyd benzoesowy (patrz. 216)	23 g

Aparatura

Zlewka grubościenna	500 ml
Mieszadło mechaniczne	
Lejek sitowy	

Wodorotlenek sodowy	12 g	Kolba ssawkowa	
Alkohol etylowy	300 ml	Kolba destylacyjna	
		Kolba kulista	500 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Chłodnica powietrzna	

W grubościennej zlewce poj. 500 ml, umieszczonej w łaźni z lodem, *rozpuszcza się 12 g wodorotlenku sodowego w 98 ml wody i dodaje 50 g* (63 ml) alkoholu etylowego. Do roztworu wlewa się energicznie mieszając 26 g (0,22 mola) świeżo przedestylowanego acetofenonu (*1*), a następnie 23 g (0,24 mola) również świeżo przedestylowanego aldehydu benzoesowego. Zawartość zlewki miesza się w ciągu 2—3 godz. utrzymując temp. 15—30° (*2*). Po upływie tego czasu otrzymuje się gęstą papkę, tak że mieszanie staje się utrudnione. Mieszaninę pozostawia się przez noc w lodówce i na drugi dzień na lejku sitowym odsącza się wydzielony żółty osad, który przemywa się dokładnie najpierw zimną wodą aż do uzyskania obojętnego odczynu przesączu, a następnie małą ilością (10 ml) alkoholu etylowego oziębionego do temp. 0°. Otrzymany produkt krystalizuje się z alkoholu etylowego (*3*), przy czym temperatura roztworu alkoholowego nie powinna przekroczyć 50° (*4*). Czysty benzylidenoacetofenon jest jasnożółtym ciałem stałym o *tt.* 56—57° (*5*).

Wydajność: 44 g surowego benzylidenoacetofenonu, po krystalizacji 38 g (84% wyd. teor.).

Uwagi

1. Acetofenon należy przedestylować z deflegmatorem (*tw.* 201°). Bezbarwny olej krzepnie przy oziębieniu w lodzie (*tt.* acetofenonu 20°).

2. Jeżeli temperatura jest za niska lub mieszanie za słabe, benzylidenoacetofenon wydziela się jako olej, krzepnący później w postaci dużych bryłek. Jeżeli temperatura w czasie reakcji przekroczy 30°, otrzymuje się produkt mniej czysty i o mniejszej wydajności.

3. Stosuje się 5 ml alkoholu na 1 g substancji.

4. Powyżej tej temperatury produkt łatwo topi się i wypada w postaci oleju.

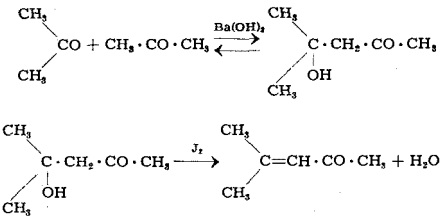
5. Benzylidenoacetofenon wywołuje podrażnienie skóry, należy więc przy pracy z nim zachować środki ostrożności.

Metody otrzymywania

Benzylidenoacetofenon otrzymuje się w wyniku reakcji aldehydu benzoesowego z acetofenonem wobec roztworu wodorotlenku sodowego [St. Kostanecki, G. Rossbach, Ber. **29**, 1492 (1896)] lub z bromku fenylomagnezowego i nitrylu kwasu cynamonowego [Kohler, Am. Chem. J. **35**, 403 (1906)].

233. TLENEK MEZYTYLU

Opracował W. Tuszko



Odczynniki

Aceton	660 ml
Jod	0,1 g
Wodorotlenek barowy bezw.	
Węglan potasowy bezw.	
Wata szklana	

Aparatura

Aparat ekstrakcyjny Soxhleta (*1*)	1 l
Łaźnia wodna	
Deflegmator	
Chłodnica Liebiga	
Kolba Claisena	1 l
Przedłużacz próżniowy dwudrożny	
Kolby kuliste	250 ml, 500 ml, 750 ml
Łaźnia olejowa	
Rozdzielacz	250 ml
3 kolby stożkowe	100 ml
3 kolby stożkowe	250 ml

A. Alkohol dwuacetonowy

W kolbie kulistej aparatu Soxhleta (*1*), poj. 1 l, umieszcza się 660 ml (552 g, 9 moli) suchego acetonu. W nasadce ekstrakcyjnej umieszcza się jedna nad drugą dwie gilzy zawierające wodorotlenek barowy zamykając każdą gilzę warstwą szklanej waty. Aparat ogrzewa się energicznie na łaźni wodnej, aby spowodować możliwie szybkie krążenie acetonu w aparacie. Reakcję prowadzi się do chwili, gdy aceton pomimo silnego ogrzewania łaźni przestanie destylować, co następuje po upływie około 100 godz. (*2*). Kolbę przenosi się następnie na łaźnię olejową o temp. 120°, zaopatruje w deflegmator i oddestylowuje resztę acetonu. Pozostałość, surowy alkohol dwuacetonowy (*3*) przenosi się do kolby Claisena poj. 1 l i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, przy czym początkowo przechodzi jeszcze nieco acetonu. Alkohol dwuacetonowy zbiera się w temp. $62—64^0_{13}$ lub $71—74^0_{23}$.

Wydajność: 370—410 g (68—74% wyd. teor.).

Alkohol dwuacetonowy jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu.

B. Tlenek mezytylu

W kolbie kulistej poj. 750 ml zaopatrzonej w deflegmator, połączony z chłodnicą Liebiga umieszcza się 350 g (6 moli) alkoholu dwuacetonowego (*3*), 0,1 g jodu i ogrzewa ostrożnie na łaźni powietrznej. Zbiera się następujące frakcje destylatu (*4*) a. do ok. 85°, składającą się z acetonu z minimalną domieszką tlenku mezytylu, b. ok. 85—126°, składającą się z wody i tlenku mezytylu (frakcję tę zbiera się od razu do rozdzielacza o pojemności 250 ml, woda tworzy warstwę dolną) oraz c. 126—130°, która jest prawie czystym tlenkiem mezytylu. Tę frakcję zbiera się do kolby kulistej poj. 500 ml. Frakcję b po oddzieleniu wody suszy się bezw. węglanem potasowym, sączy przez karbowany sączek do kolby zawierającej frakcję c. Następnie destyluje się całość, zbierając tlenek mezytylu w granicach 127—129°. Przedgon suszy się bezw. węglanem potasowym i destyluje ponownie, zbierając tlenek mezytylu w tych samych granicach temperatur.

Wydajność: 250—280 g (85—95% wyd. teor.).

Bezbarwna, lotna ciecz o charakterystycznym zapachu; *tw.* 128°.

Uwagi

1. Aparat Soxhleta powinien mieć możliwie jak najmniejszą pojemność nasadki ekstrakcyjnej oraz dużą średnicę dolnego wylotu chłodnicy. Umożliwia to szybki obieg acetonu i przyspiesza reakcję.

2. Reakcję można wielokrotnie przerywać bez wpływu na wydajność.

3. Surowy produkt zawierający ok. 95% alkoholu dwuacetonowego może być z powodzeniem użyty bez oczyszczania do dalszej przeróbki na tlenek mezytylu.

4. Podane tu granice temperatur są przybliżone, należy orientować się wg tego, czy destylat jest jednorodny i odpowiednio zmienić odbieralnik.

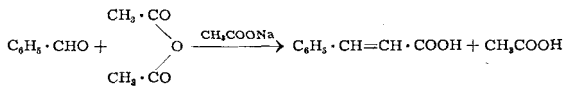
Metody otrzymywania

Alkohol dwuacetonowy można otrzymać z acetonu wobec wodorotlenku sodowego [F. Adamanis, Roczniki Chem. **8**, 349 (1928)], potasowego lub wapniowego [A. Hoffman, J. Am. Chem. Soc **31**, 723 (1909)], z acetonu przez działanie alkoholanu sodu [C. Cochen, pat. amer. 2279020; Chem. Abstr. **36**, 5187 (1942)].

Tlenek mezytylu można otrzymać z acetonu wobec wodorotlenku barowego [H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1748 (1915)], a także z izobutylenu i chlorku acetylu [J. Kondakow, Ż. fiz. chim. obszcz. **26**, 12 (1894)] lub bezwodnika octowego [J. Kondakow l. c.], z alkoholu dwuacetonowego przez działanie kwasu siarkowego [Conant, Tuttle, Org. Synth. Coll. Vol. I, 345 (1946) i kwasu fosforowego [pat. franc. 687176; Chem. Abstr. 25, 716 (1931)].

234. KWAS CYNAMONOWY

Opracowała J. Delesówna



Odczynniki

Aldehyd benzoesowy (patrz **216**)	21 g
Bezwodnik octowy (patrz **148**)	30 g
Octan sodowy bezw.	10 g
Kwas solny	
Węgiel aktywny	

Aparatura

Kolba kulista	250 ml
Chłodnica powietrzna	
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kolba kulista	1 l
Rurka z $CaCl_2$	
Lejek sitowy	
Lejek zwykły	
Kolby stożkowe	

Do suchej kolby kulistej poj. 250 ml wprowadza się 21 g (0,2 mola) przedestylowanego aldehydu benzoesowego (*1*), 30 g (ok. 0,3 mola) przedestylowanego bezwodnika octowego i 10 g (0,12 mola) bezw. sproszkowanego octanu sodowego (2). Kolbę zaopatruje się w długą chłodnicę powietrzną, zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapniowym, i ogrzewa mieszaninę w ciągu 8 godz. na łaźni olejowej w temp. 180° wstrząsając co pewien czas. Ochłodzoną do temp. 80—100° mieszaninę wylewa się do kolby kulistej poj. 1 l, zawierającej ok. 100 ml wody; osad pozostały w naczyniu reakcyjnym wypłukuje się starannie niewielkimi porcjami gorącej wody. Z rozcieńczonej mieszaniny poreakcyjnej oddestylowuje się z parą wodną niezmieniony aldehyd benzoesowy. Pozostałość w kolbie rozcieńcza się stopniowo taką ilością wody, aby na gorąco kryształy kwasu cynamonowego uległy rozpuszczeniu, a pozostały nierozpuszczone tylko produkty smoliste. Do roztworu dodaje się 0,5—1 g węgla aktywnego i sączy przez lejek ogrzewany. Po oziębieniu przesączu kwas cynamonowy wytrąca się tylko częściowo (*3*); aby go wydzielić całkowicie, roztwór zakwasza się stęż. kwasem solnym (papierek kongo). Preparat w postaci bezbarwnych płatków odsącza się na lejku sitowym i krystalizuje z wody. Jego *tt.* wynosi 133°.

Wydajność: 15—18 g (38—45% wyd. teor.).

Uwagi

1. Aldehyd benzoesowy należy przedestylować przy użyciu sprawnie pracującego deflegmatora, gdyż w przeciwnym razie destylat zawiera zawsze pewną ilość kwasu benzoesowego.

2. Otrzymywanie bezw. octanu sodowego patrz rozdz. **IV B.**

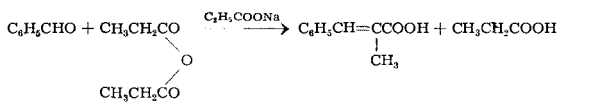
3. Ustala się równowaga: kwas octowy + cynamonian sodowy $\rightleftarrows$ kwas cynamonowy + octan sodowy.

Metody otrzymywania

Kwas cynamonowy otrzymuje się przez ogrzewanie mieszaniny aldehydu benzoesowego, bezwodnika octowego i octanu sodowego [H. Perkin, J. Chem. Soc. **31**, 839 (1898)]; lepsze wydajności uzyskuje się stosując octan potasowy zamiast sodowego [P. Kalnin, Helv. Chim. Acta, **11**, 982 (1928)]. Kwas cynamonowy można również otrzymać przez ogrzewanie do temp. 160° mieszaniny aldehydu benzoesowego, chlorku acetylu i octanu sodowego [L. Edeleanu, Budistheanu, Bull. soc. chim [3] **3**, 192 (1890)] jak również z aldehydu benzoesowego i kwasu malonowego wobec amoniaku lub amin [E. Knoevenagel, Ber. **31**, 2602 (1898)].

235. KWAS α-METYLOCYNAMONOWY

Opracowała J. Delesówna



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy (patrz 216)	21 g	Kolba kulista	100 ml
Bezwodnik propionowy	32 g	Chłodnica powietrzna	
Propionian sodu	20 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kwaśny węglan sodowy	45 g	Kolba kulista	2 l
Kwas solny		Chłodnica zwrotna	
Benzyna (tw. 90—100°)		Lejek sitowy	
Węgiel aktywny		Kolby stożkowe	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z $CaCl_2$, ogrzewa się mieszaninę 21 g (0,2 mola) świeżo przedestylowanego aldehydu benzoesowego (*1*), 32 g (0,25 mola) bezwodnika propionowego i 20 g (0,2 mola) bezw. propionianu sodu (*2*) na łaźni olejowej w temp. 130—135° przez 30 godz. wstrząsając co pewien czas. Gorącą mieszaninę wylewa się do ok. 400 ml zimnej wody, kolbę wypłukuje kilkakrotnie gorącą wodą i mieszając bagietką dodaje się roztworu kwaśnego węglanu sodowego aż do zobojętnienia mieszaniny. Po usunięciu niezmienionego aldehydu benzoesowego za pomocą destylacji z parą wodną (lub ekstrakcji eterem) roztwór soli gotuje się z 3—4 g węgla aktywnego i sączy przez sączek karbowany. Gorący przesącz wlewa się do mieszaniny obliczonej ilości (z pewnym nadmiarem) stęż. kwasu solnego i lodu jednocześnie energicznie mieszając. Strącony kwas odsącza się na lejku

sitowym, przemywa wodą i suszy. Surowy produkt otrzymany w ilości 21—25 g krystalizuje się z benzyny.

Wydajność: 19—23 g kwasu α-metylocynamonowego (60—70% wyd. teor.) o *tt.* 81° lub 74° w zależności od postaci krystalicznej (*3*). Czasem otrzymuje się mieszaninę jednej i drugiej postaci krystalicznej o *tt.* 77 — 78°.

Uwagi

1. Aldehyd benzoesowy należy przedestylować stosując sprawny deflegmator, gdyż w przeciwnym razie destylat zawiera zawsze pewną ilość kwasu benzoesowego.

2. Propionian sodu należy ogrzać w tyglu niklowym aż do stopienia, ostudzić w eksykatorze i sproszkować w moździerzu.

3. Obydwie postacie mają tę samą konfigurację trans i dają identyczne estry. Kwas cis α-metylocynamonowy topi się w temp. 91°.

Metody otrzymywania

Kwas α-metylocynamonowy otrzymuje się z aldehydu benzoesowego, bezwodnika propionowego i propionianu sodu [L. Edeleanu, Ber. **20**, 617 (1887) lub z chlorku benzylidenu i propionianu sodu [H. Erdmann, Ann. **227**, 248 (1885)].

236. KWAS p-METOKSYCYNAMONOWY

Opracowała Danuta Kozłowska

$$p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{\text{pirydyna}} p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd anyżowy	68 g	Kolba kulista	500 ml
Kwas malonowy	52 g	Zlewka	1 l
Pirydyna	118,5 g	Chłodnica zwrotna	
Piperydyna	0,1 g	Kolby stożkowe	
Kwas solny stęż.	100 ml	Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 8 godz., a następnie w ciągu 2 godz. na łaźni piaskowej w temp. 120—125° 68 g (0,5 mola) aldehydu anyżowego, 52 g (0,5 mola) kwasu malonowego, 118,5 g (1,5 mola) pirydyny i parę kropli piperydyny.

Produkt reakcji wylewa się do zlewki poj. 1 l, zawierającej 100 ml stęż. kwasu solnego i 300 ml wody. Wytrącony kwas odsącza się na lejku sitowym i przemywa kilka razy zimną wodą. Surowy kwas (69 g) krystalizuje się z alkoholu etylowego.

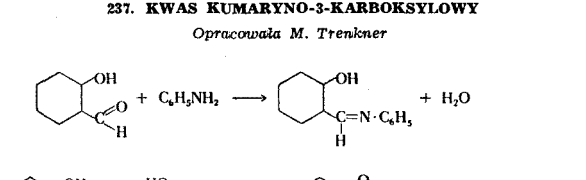
Wydajność: 62,3 g (70% wyd. teor.) *tt.* 173—175°.

Metody otrzymywania

Kwas p-metoksycynamonowy otrzymuje się ogrzewając mieszaninę aldehydu anyżowego i kwasu malonowego w obecności pirydyny [Pandyna, Vahidy, Proc. Ind. Ac. Cci. A4, 134—9 (1936)], izochinoliny [Robinson, Shimoda, J. Chem. Soc. **127,** 1977 (1925)] lub pirydyny z akrydyną [Borsche, Ber. **60,** 2112 (1927)].

237. KWAS KUMARYNO-3-KARBOKSYLOWY

Opracowała M. Trenkner



Odczynniki

Aldehyd salicylowy (świeżo destylowany)	12,2 g
Kwas malonowy	10,9 g
Anilina (świeżo destylowana) (patrz **184** i **185**)	12,3 g
Alkohol etylowy: do reakcji	15 ml
do krystalizacji	100 ml
Kwas solny stęż.	20 ml

Aparatura

Kolba stożkowa	50 ml
Łaźnia wodna	

Mieszaninę 12,2 g (0,1 mola) aldehydu salicylowego i 10,9 g (ok. 0,105 mola) kwasu malonowego rozpuszcza się w 15 ml alkoholu etylowego na łaźni wodnej. Do ciepłego roztworu dodaje się 12,3 g (0,125 mola) świeżo przedestylowanej aniliny. Roztwór w ciągu 15 min. krzepnie na krystaliczną masę. W celu zakończenia reakcji masę reagującą pozostawia się w spokoju przez 24 godz. Następnie oddestylowuje się alkohol ogrzewając na łaźni wodnej w ciągu 1 godz. Pozostałą bezbarwną (szarą) sól anilinową kwasu kumarynokarboksylowego rozciera się w moździerzu ze 100 ml wody, a następnie przenosi do kolby, zadaje 20 ml stęż. kwasu solnego (0,13 mola) i ogrzewa w ciągu 15 min. na łaźni wodnej. Po ostygnięciu odsącza się surowy kwas, przemywa wodą i suszy na talerzu porcelanowym. Po przekrystalizowaniu z alkoholu otrzymuje się bezbarwne kryształy o *tt.* 187° z rozkładem (*1*).

Wydajność po krystalizacji: ok. 16 g (ok. 84% wyd. teor.).

Uwagi

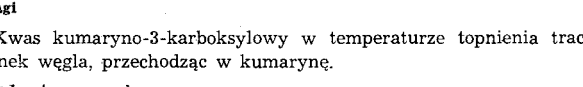
1. Kwas kumaryno-3-karboksylowy w temperaturze topnienia traci dwutlenek węgla, przechodząc w kumarynę.

Metody otrzymywania

Kwas kumaryno-3-karboksylowy otrzymuje się z aldehydu salicylowego i kwasu malonowego wobec aniliny [E. Knoevenagel, Ber. **31,** 2618 (1898)], amoniaku [E. Knoevenagel, Ber. **31,** 2619 (1898)], z aldehydu salicylowego i kwasu malonowego przez ogrzewanie z bezw. kwasem octowym [Stuart, J. Chem. Soc. **49,** 366 (1886)].

238. ACETYLOOCTAN ETYLU

Opracował K. Belniak



Odczynniki		Aparatura	
Octan etylu (patrz **95**)	250 g	Kolba kulista	1 l
Sód	25 g	Kolba destylacyjna	500 ml
Kwas octowy lod.	70 ml	Kolba Claisena	250 ml
Chlorek sodowy		Chłodnica zwrotna	
Kwaśny węglan sodowy		Chłodnica Liebiga	
		Rozdzielacz	1 l
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W suchej kolbie kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z chlorkiem wapniowym, umieszcza się 250 g (277 ml, 2,3 mola) octanu etylu (*1*), następnie dodaje się 25 g (1,1 g-atomu) sodu w postaci drutu. W celu zapoczątkowania reakcji ogrzewa się kolbę na łaźni olejowej do temp. 100°; ciepło reakcji powinno utrzymywać zawartość kolby w stanie łagodnego wrzenia. W razie zbyt gwałtownego przebiegu reakcji należy usunąć łaźnię olejową. Całkowite rozpuszczenie sodu następuje zwykle w ciągu ok. 2 godz. Niewielkie resztki sodu nie przeszkadzają w dalszej pracy. Do ciepłego roztworu dodaje się 140 ml 50-proc. roztworu kwasu octowego do odczynu kwaśnego wobec lakmusu. Następnie dodaje się nasycony roztwór chlorku sodowego o objętości równej objętości mieszaniny reakcyjnej. Jeżeli po dodaniu roztworu soli wydzieli się osad, dolewa się niewielką ilość wody i miesza się aż do rozpuszczenia osadu, po czym w rozdzielaczu oddziela się warstwę górną zawierającą acetylooctan etylu, od dolnej warstwy wodnej. Warstwę zawierającą ester wytrząsa się jeszcze z niewielką ilością nasyconego roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Oddzielony roztwór acetylooctanu suszy się nad chlor-

kiem wapniowym, a potem oddestylowuje się nadmiar octanu etylu przerywając destylację w chwili osiągnięcia temp. 95°. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem ogrzewając kolbę na łaźni olejowej i zbierając produkt w granicach 1°. *Tw.* $76—80^0_{18}$, $86—90^0_{30}$, $72—79^0_{14}$ $69—73^0_{12}$.

Wydajność: 55 g (30% wyd. teor.).

Uwagi

1. Octan etylu użyty do reakcji nie może zawierać wody, lecz powinien zawierać ok. 2—3% alkoholu. Suszy się go zwykle nad chlorkiem wapniowym, a następnie destyluje.

Metody otrzymywania

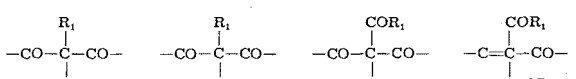
Acetylooctan etylu otrzymuje się przez działanie na octan etylu sodu [J. Wislicenus, Ann. **186**, 214 (1877)], etylanu sodu [L. Claisen, Ber. 38, 709 (1905) albo amidku sodu [M. Freund i E. Speyer, Ber. **35**, 2321 (1902)].

XXX. SYNTEZY OPARTE NA ALKILOWANIU I ACYLOWANIU KETOENOLI

(malonianu, cyjanooctanu, acetylooctanu oraz 1,3-dwuketonów)

Opracowała M. Trenkner

Związki zawierające układy atomów —CO—CH_2—CO— zdolne są do wytwarzania soli typu —C(OMe)=CH—CO—, enolanów, rzadziej typu —CO—CHMe—CO— (Me — metal jednowartościowy, najczęściej potasowiec). Alkilowanie i acylowanie wymienionych związków osiąga się przez działanie na ich sole halogenkami alkilów RX lub acylów RCOX (X - chlorowiec). Pomimo że wymienionym reakcjom poddaje się enolany, to jednak głównym produktem alkilowania i acylowania są tzw. C-pochodne, tj. związki alkilowane lub acylowane przy atomie węgla grupy metylenowej, o wzorze —CO—CH(R)—CO— (I) albo —CO—CH(COR)—CO— (II), a tzw. O-pochodne, tj. etery lub estry enoli —C(OR)=CH—CO lub —C(OCOR)=CH—CO— powstają rzadziej i z mniejszą wydajnością. Znaczenie preparatywne mają tylko C-pochodne i z tego względu w dalszym ciągu opisane są przede wszystkim warunki reakcji otrzymywania C-pochodnych oraz metody dalszego ich przekształcania. Jednoalkilowe i jednoacylowe pochodne (I) i (II) można ponownie zalkilować lub zacylować, otrzymując pochodne dwualkilowe (III), alkiloacylowe (IV) albo dwuacylowe (V) lub (VI) — jednak drugi rodnik kwasowy wiąże się najczęściej estrowo (VI)



III IV V VI

Często podczas jednego zabiegu otrzymuje się mieszaninę pochodnych jedno- i dwualkilowych lub dwuacylowych; dzieje się tak dlatego, że powstały związek jednopodstawiony podczas reakcji tworzy również sól enolu, która reaguje z drugą cząsteczką halogenku alkilu lub acylu.

Drugorzędowymi i trzeciorzędowymi halogenkami alkilowymi można zalkilować w ketoenolach tylko jeden atom wodoru grupy metylenowej (przeszkoda przestrzenna).

Do ketoenoli reagujących w opisany sposób należą: malonian etylowy $CH_2(COOC_2H_5)_2$, estry β-ketonokwasów, np. acetylooctan etylu $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, cyjanooctan etylu $CH_2(CN)COOC_2H_5$, fenylooctan etylu oraz 1,3-dwuketony, np. acetyloaceton $CH_3COCH_2COCH_3$ i benzoiloaceton $C_6H_5COCH_2COCH_3$.

Alkilowaniu i acylowaniu poddaje się następujące sole wymienionych związków: sole sodowe (bardzo rzadko potasowe), miedziowe, magnezochlorowcowe, alkoksymagnezowe (etoksymagnezowe). O ich otrzymywaniu będzie mowa poniżej.

Rozpuszczalniki. Jako środowisko reakcji stosuje się następujące bezwodne rozpuszczalniki: eter, czterohydrofuran, benzen, ligroinę, chloroform (dla soli Cu i halogenków kwasowych), aceton (dla 1,3-dwuketonów) i pirydynę (w celu otrzymania eterów enoli i estrów enoli).

Alkilowane lub acylowane ketoenole zachowują się podczas hydrolizy podobnie jak ich substancje wyjściowe, a więc: pochodne lub homologi malonianu, po hydrolizie można dekarboksylować, pochodne lub analogi acetylooctanu — poddawać tzw. rozpadowi ketonowemu, kwasowemu i estrowemu, pochodne zaś lub homologi 1,3-dwuketonów można hydrolizować na kwas i keton. W dalszym ciągu podane są przykłady wymienionych reakcji dla związków poszczególnych typów.

Opisane syntezy jako preparatywne metody laboratoryjne można stosować do ilości odczynników nie przekraczających na ogół 0,2 mola.

Wydajność reakcji alkilowania ketoenoli wynosi 70—90% wyd. teor., wydajność acylowania — 50—80% wyd. teor. i zależy przede wszystkim od kierunku reakcji, tj. od stosunku ilości powstającej C-pochodnej do ilości O-pochodnej.

Kierunek reakcji między solą ketoenolu a halogenkiem alkilowym lub acylowym zależy a. od budowy samego ketoenolu, b. od charakteru wprowadzanego rodnika, zwłaszcza kwasowego, c. od rodzaju użytej soli, d. od rodzaju rozpuszczalnika. Szczegóły dotyczące punktów a i b będą omówione w związku z alkilowaniem i acylowaniem estru malonowego, acetylooctowego i 1,3-dwuketonów.

Największą wydajność C-alkilowanych i C-acylowanych ketoenoli otrzymuje się stosując do reakcji ich sole alkoksy-, najlepiej etoksymagnezowe, następnie sole chlorowcomagnezowe, nieco mniejszą wydajność zaś dają sole sodowe (ze względu na uboczne kondensujące działanie sodu), wreszcie najmniejszą — sole miedziowe ketoenoli. W tym ostatnim przypadku powodem małej wydajności jest powstawanie prawie wyłącznie O-pochodnych.

Klasyczną i dotychczas najbardziej rozpowszechnioną metodę prowa-

dzenia wspomnianych syntez opracowano dla soli sodowych, jednak nowsze metody oparte na stosowaniu soli chlorowcomagnezowych [W. Lampe, Z. Macierewicz, Roczniki Chem. **18**, 668 (1938)] oraz soli etoksymagnezowych [H. Lund i inni, Chem. Zentr. **1934**, I, 1961; Ber. **67** 935 (1934); M. Viscontini, K. Adank, Helv. Chim. Acta **35**, 1342 (1952); M. Viscontini, N. Merckling, Helv. Chim. Acta **35**, 2280 (1952)] na ogół znacznie przewyższają metodę klasyczną ze względu na wydajność reakcji i czystość produktów. Ponadto posługiwanie się enolanami MgJ lub MgBr zamiast enolanami sodu pozwala acylować estry takich β-ketonokwasów, które zawierają w cząsteczce grupy podatne na działanie sodu i dla których otrzymywanie soli sodowych byłoby utrudnione albo w ogóle niemożliwe z innych przyczyn, np. małej ich rozpuszczalności. Tak więc podczas syntezy nitrowych pochodnych dwucynamoilometanu wprowadzenie drugiego rodnika nitrocynamoilowego do nitrocynamoilooctanu okazało się możliwe dopiero po przeprowadzeniu tych związków w enolany MgJ [W. Lampe, Z. Macierewicz l. c.]. Ta sama metoda posłużyła do otrzymywania 2,2′-dwuhydroksypochodnych oraz 2,2′,4,4′-czterohydroksypochodnych dwucynamoilometanu [M. Trenknerówna, Roczniki Chem. **18**, 830, (1938)].

W niektórych rozpuszczalnikach, jak np. w bezw. pirydynie otrzymuje się prawie wyłącznie O-pochodne (patrz reakcje acetylooctanu), w bezw. eterze, benzenie, przeważają C-pochodne.

Zasadniczą część każdej syntezy przedłużenia łańcucha węglowego stanowi alkilowanie lub acylowanie ketoenoli, dalszy jej przebieg zależy od rodzaju użytego ketoenolu podstawowego oraz od zamierzonego produktu ostatecznego.

Alkilowanie lub acylowanie ketoenoli obejmuje następujące czynności:

1. Jednoczesne przygotowanie niezależnie od siebie: a. halogenku alkilu lub halogenku acylu, b. soli ketoenolu.
2. Skondensowanie składników wymienionych w punktach a i b.
3. Wydzielenie i oczyszczenie produktu kondensacji.

Ze względu na łatwość hydrolizy enolanów i ewentualnie halogenków kwasowych należy stosować bezwodne środowisko reakcji oraz wysuszone odczynniki. Na ogół najlepiej posługiwać się stechiometrycznie równoważnymi ilościami substratów w ilości nieprzekraczającej 0,2 mola.

Halogenki alkilów należy uprzednio wysuszyć za pomocą chlorku wapniowego i przedestylować; halogenki kwasów najlepiej jest stosować świeżo przygotowane, a w każdym razie świeżo przedestylowane pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym.

Sole sodowe ketoenoli otrzymuje się dwoma sposobami: albo przez rozpuszczenie 0,1 mola sodu w alkoholu bezw. a następnie przez działanie

na otrzymany alkoholan 0,1 mola ketoenolu, np. malonianu lub acetylooctanu, albo też jeżeli obecność alkoholu działa szkodliwie na przebieg dalszej reakcji (np. z chlorkiem acylu) to enolan sodowy otrzymuje się bezpośrednio wprowadzając małymi porcjami 0,1 mola sodu (perełki lub kawałki drutu) do roztworu 0,1 mola odpowiedniego ketoenolu w bezw. eterze. Podczas reakcji wydziela się wodór. Reakcja w tym przypadku wymaga 10—12 godz. Wydzielanie soli sodowej z powstałej zawiesiny jest zbyteczne, chyba że otrzymano ją w alkoholu, a przeznaczono do reakcji z halogenkiem acylu — wtedy należy usunąć alkohol, a dalszą reakcję prowadzić w bezw. eterze.

Ze względu na samozapalność potasu jego sole znacznie rzadziej bywają stosowane do wspomnianych reakcji.

Sole miedziowe otrzymuje się również dwoma sposobami:

1. Wytrząsając w rozdzielaczu eterowy roztwór ketoenolu ze znacznym nadmiarem nasyconego wodnego roztworu octanu miedziowego,

$$2CH_3COCH_2COOR + (CH_3COO)_2Cu \rightleftharpoons (CH_3CO \cdot CHCOOR)_2Cu + 2CH_3COOH$$

2. Jeżeli sól miedziowa danego ketoenolu jest trudno rozpuszczalna w alkoholu, można ją otrzymać sącząc do gorącego roztworu alkoholowego danego enolu nasycony na gorąco roztwór octanu miedziowego bezw. w alkoholu. Sól miedzi strąca się od razu albo wykrystalizowuje podczas ostygania roztworu. Tak otrzymane sole miedziowe są przeważnie czyste, w nielicznych przypadkach wymagają przekrystalizowania najlepiej z mieszaniny chloroformu i alkoholu metylowego lub etylowego, z mieszaniny metanolu i eteru naftowego, albo chloroformu i eteru.

Sole miedziowe ketoenoli służą nie tylko do reakcji z halogenkami alkilów lub acylów, lecz częściej do wyodrębniania powstałych ketoenoli z mieszanin z innymi związkami, zwłaszcza w przypadkach gdy zastosowanie destylacji z jakichkolwiek względów nie jest wskazane. Dzięki małej rozpuszczalności tych soli w wodzie można uchwycić nawet bardzo małe ilości bardziej złożonych ketoenoli, powstałych podczas acylowania lub alkilowania ketoenoli prostszych. Z soli miedziowych z łatwością regeneruje się wolny ketoenol wstrząsając w rozdzielaczu zawiesinę soli miedziowych w eterze z 2-proc. roztworem kwasu siarkowego. Po przemyciu roztworu eterowego wodą i wysuszeniu za pomocą siarczanu sodowego oraz oddestylowaniu eteru otrzymuje się ketoenol w stanie czystym.

Sole chlorowcomagnezowe jako środek ułatwiający wprowadzenie rodnika acylowego powstają według równania

$$RCOCH_2COOC_2H_5 + MgJCH_3 \longrightarrow \underset{\displaystyle OMgJ}{\overset{\displaystyle |}{RC}}{=}CH \cdot COOC_2H_5 + CH_4$$

Powstawanie tych soli jest prawdopodobnie reakcją jednokierunkową. Nie stwierdzono przy tym przyłączania się jodku albo bromku alkilomagne-

zowego ani do grupy ketonowej, ani do podwójnego wiązania. Sól powstaje bardzo szybko podczas wkraplania rzadkiej zawiesiny halogenku alkilomagnezowego w eterze bezw. do równoważnej ilości ketoenolu rozpuszczonego w eterze bezw. i jako związek nierozpuszczalny w eterze opada na dno naczynia. Wydajność kondensacji tych soli z chlorkami acylowymi jest prawie teoretyczna. Ponieważ produkt reakcji enolanu MgX z chlorkiem acylu zawiera zawsze magnez, więc aby otrzymać wolny związek, produkt ten należy zhydrolizować rozcieńczonym np. 2-proc. kwasem siarkowym i ekstrahować eterem.

Sole etoksymagnezowe, jak np. sól malonianu o wzorze $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2$, otrzymuje się w reakcji 0,11 mola magnezu z 0,1 mola estru malonowego w obecności odpowiedniej ilości bezw. alkoholu oraz 0,5—2 ml suchego czterochlorku węgla jako aktywatora. Jako aktywator może służyć również jod, lub chloroform. Aktywator jest konieczny, zwłaszcza w przypadku gdy alkohol nie jest dokładnie odwodniony [H. Lund i inni l. c.]. W podobny sposób otrzymuje się sole etoksymagnezowe acetylooctanu [M. Viscontini i inni l. c.]. Sole te można z łatwością alkilować i acylować wkraplając do ich zawiesiny w bezw. eterze eterowy roztwór halogenku alkilowego lub acylowego. Bliższe szczegóły podane są w rozdziałach dotyczących syntez z zastosowaniem malonianu i acetylooctanu. W opisanych warunkach cyjanooctan reaguje bardzo wolno z magnezem.

Alkilowanie soli sodowych ketoenoli. Do zawiesiny 0,1 mola soli sodowej ketoenolu w bezw. alkoholu dodaje się obliczoną ilość halogenku alkilu w bezw. eterze i gotuje się pod chłodnicą zwrotną aż do zaniku odczynu zasadowego wobec papierka lakmusowego (3—4 godz.).

Acylowanie soli sodowej ketoenoli. Do zawiesiny 0,1 mola soli sodowej ketoenolu, najlepiej przygotowanej w bezw. eterze bez udziału alkoholu, dodaje się równoważną ilość chlorku kwasowego (0,1 mola) rozpuszczonego w bezw. eterze (reakcja jest bardzo słabo egzotermiczna) i pozostawia się w spokoju na okres 12 godzin. Nazajutrz w celu ukończenia reakcji gotuje się mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godz. Po ostudzeniu zakwasza się w rozdzielaczu 2-proc. roztworem kwasu siarkowego. Produkt acylowania znajduje się w warstwie eterowej.

Acylowanie soli miedziowych ketoenoli prowadzi się analogicznie w suchym chloroformie [W. Lampe i M. Trenknerówna, Roczniki Chem. **14,** 1231 (1934); M. Trenknerówna, Roczniki Chem. **16,** 6 i 12 (1936)], chlorku kwasowego dodaje się również w roztworze chloroformowym. Dalsza przeróbka jest wykonywana podobnie jak w reakcji z solami sodowymi.

Alkilowanie etoksymagnezowych soli ketoenoli. Do przygotowanej jak powyżej zawiesiny 0,1 mola soli etoksymagnezowych ketoenoli w bezw.

eterze oziębiając i mieszając wkrapla się halogenek alkilu, najlepiej jodek lub siarczan rozpuszczony w eterze. Metodą tą otrzymuje się od razu estry kwasów dwualkilomalonowych [H. Lund i współprac. l. c.].

Acylowanie alkoksymagnezowych (etoksymagnezowych) soli ketoenoli. Do zawiesiny soli ketoenolu (0,1 mola), otrzymanej podobnie jak poprzednio w reakcji z magnezem wobec alkoholu i czterochlorku węgla wkrapla się powoli roztwór równoważnej ilości (0,1 mola) chlorku kwasowego w bezw. eterze. W czasie reakcji należy mieszać mechanicznie i ziębić mieszaninę oziębiającą. Po dodaniu całkowitej ilości chlorku kwasowego masę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu godziny w temperaturze pokojowej i pozostawia w spokoju w ciągu 12 godz. Następnie osad hydrolizuje się lodem i rozc. kwasem siarkowym. Zacylowany ketoenol znajduje się w warstwie eterowej.

Uwaga. Obecność małej ilości alkoholu nie jest szkodliwa, ponieważ szybkość reakcji soli alkoksymagnezowej z użytym chlorkiem kwasowym jest o wiele większa niż szybkość reakcji chlorku kwasowego z alkoholem lub alkoholanem [H. Lund, l. c.].

Wydzielanie i oczyszczanie produktów alkilowania ketoenoli. Po wysuszeniu eterowego roztworu produktu kondensacji bezw. siarczanem sodowym oddestylowuje się rozpuszczalnik i destyluje pozostałość najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, albo wydziela produkt reakcji jako sól miedziową.

Wydzielanie i oczyszczanie produktów acylowania ketoenoli. Surowe produkty acylowania ketoenoli znajdujące się w roztworze eterowym jako domieszki mogą zawierać ketoenol wyjściowy oraz kwas odpowiadający użytemu chlorkowi acylowemu (zarówno ketoenol, jak i kwas mogą być produktami hydrolizy ewentualnie wytworzonych O-pochodnych). Kwas usuwa się za pomocą ekstrakcji nasyc. roztworem kwaśnego węglanu sodowego, następnie wyciąg eterowy przemywa się wodą, suszy bezw. siarczanem sodowym i oddestylowuje eter. Ewentualna domieszka wyjściowego ketoenolu bądź to przechodzi do przedgonu podczas ostatecznej destylacji, bądź też pozostaje w ługach pokrystalicznych, jeżeli główny produkt reakcji jest stały i oczyszcza się go za pomocą krystalizacji.

Pracując z solami etoksymagnezowymi oraz z enolanami MgJ lub MgBr należy zawsze pamiętać o konieczności hydrolizy produktów kondensacji, aby usunąć chemicznie związany magnez, oraz o ewentualnym usunięciu jodu z roztworu produktu acylowania. W tym celu najlepiej jest wstrząsać w rozdzielaczu wyciąg eterowy z rtęcią. Strącony jodek tęci odsącza się [W. Lampe i Z. Macierewicz l. c.], roztwór eterowy płucze następnie wodą, nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodu, wodą i suszy siarczanem sodowym. Pozostałość po odpędzeniu eteru destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem albo krystalizuje.

WPROWADZANIE RODNIKÓW ORGANICZNYCH DO MALONIANU i CYJANOOCTANU

Alkilowanie malonianu przebiega łatwo. Sposób postępowania jest zgodny z powyżej wyłożonymi zasadami ogólnymi. Dotychczas stosowane jest powszechnie alkilowanie halogenkami alkilowymi soli sodowej malonianu. Uprzednie wyodrębnianie soli sodowej z jej zawiesiny w alkoholu jest zbyteczne. Najlepszą wydajność otrzymuje się stosując bromki albo jodki alkilowe. Zamiast jodku metylowego z powodzeniem można stosować siarczan metylowy [Grandmougin, Havas, Guyot. Chem. Ztg. **37**, 812 (1913)].

Podczas otrzymywania jednoalkilowych pochodnych powstaje nieraz dość znaczna ilość estru dwualkilomalonowego, więc w celu zwiększenia wydajności estrów kwasów jednoalkilomalonowych stosuje się duży nadmiar malonianu [Leuchs, Ber. **44**, 1507 (1911)].

Drugą grupę alkilową wprowadza się podobnie jak pierwszą, jeżeli jednak obie grupy alkilowe są jednakowe, to można je wprowadzać podczas jednego zabiegu stosując na 1 mol malonianu 2 mole sodu i 2 mole halogenku alkilowego. W ten sposób otrzymuje się dwuetylomalonian etylowy i jego analogi [Conrad, Ann. **204**, 138, 163 (1880); Guthzeit, Ann. **206**, 362 (1881); Maxim, Bull. soc. chim. France [4] **3**, 1024 (1908); Chem. Zentr. **1926**, II, 1412]. Podczas jednego zabiegu szczególnie łatwo powstają estry kwasów dwualkilomalonowych w przypadku, gdy do reakcji stosuje się sól etoksymagnezową malonianu [H. Lund l. c.], ponieważ 1 mol estru malonowego jest związany z dwoma równoważnikami magnezu

$$RX + C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5OH + RC(COOC_2H_5)_2MgX \xrightarrow{RX} MgX_2 + R_2C(COOC_2H_5)_2$$

Wydajność tej reakcji osiąga 90% wyd. teor. Jednak nie wszystkie halogenki alkilowe reagują z wymienionymi solami; chloro- i bromoparafiny nie reagują wcale, natomiast dobrze zachodzi reakcja z jodkami alkilowymi, siarczanami alkilowymi oraz wszelkimi chlorowcozwiązkami zawierającymi ugrupowania $-\overset{\|}{\underset{\|}{C}}-CX$ (X = Cl, Br, J), jak np. z bromkiem allilowym, chlorkiem benzylu, chlorooctanem, ω-bromoacetofenonem [H. Lund i inni l. c.]. Stwierdzono również, że wprowadzenie rodnika etylowego obok izopropylowego do malonianu nie udaje się, natomiast jest to możliwe w przypadku zastosowania cyjanooctanu [Preiswerk, Helv. chim. Acta, **6**, 192 (1923), Chem. Zentr. **1923**, I, 1950].

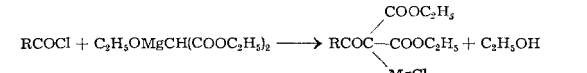
Wprowadzanie rodników nienasyconych, a więc np. otrzymywanie

allilo- oraz dwuallilomalonianu [Conrad, l. c.] albo butylo-allilomalonianu [Ballo, Ber. **14,** 335 (1881); Chuit i in., Helv. Chim. Acta, **10,** 113 (1927) zachodzi z dobrą wydajnością.

Wprowadzanie grup aromatycznych do malonianu nie jest na ogół możliwe, jednak otrzymany w inny sposób fenylomalonian można zalkilować w sposób powyżej opisany, otrzymując np. ester kwasu metylofenylomalonowego [Wislicenus i Goldstein, Ber. **28,** 815 (1895); Ber. **29,** 2599 (1896)].

Reakcja acylowania malonianu jest procesem złożonym, ponieważ na ogół jednoacylowane estry malonowe są bardziej kwaśne niż sam malonian. Wskutek tego np. podczas reakcji soli sodowej malonianu z chlorkiem acylu powstający kwas acylomalonowy jako bardziej kwaśny od malonianu, wypiera go z jego soli i sam tworzy sól sodową, która z kolei reaguje z drugą cząsteczką halogenku acylowego. Produktem tej reakcji jest głównie O-pochodna, tj. enolowy ester kwasu. Ta reakcja wtórna często powoduje niewielką wydajność jednoacylowanych estrów malonowych.

Acylowanie soli etoksymagnezowej malonianu zachodzi według schematu



Związek ten ulega hydrolizie wówczas, gdy do mieszaniny po reakcji dodać wody z lodem nieco zakwaszonej, np. kwasem siarkowym

Drugiego rodnika kwasowego nie udaje się wprowadzić, natomiast łatwo acylują się estry kwasów jednoalkilomalonowych.

Stosując wyżej opisaną metodę otrzymano z wydajnością wynoszącą 80% estry kwasów acetylomalonowego, dwufenacylomalonowego, benzoilomalonowego, nitrobenzoilomalonowego.

Podobnie jak do malonianu można wprowadzać rodniki alkilowe i acylowe do soli sodowych następujących związków: cyjanooctanu, cyjanku benzylowego oraz estru kwasu glutakonowego. Do cyjanooctanu w pewnych wypadkach można wprowadzić kolejno dwa rodniki alkilowe, co nie zawsze jest możliwe w odniesieniu do malonianu.

HYDROLIZA I DEKARBOKSYLACJA ESTRÓW KWASÓW ALKILOMALONOWYCH

Estry kwasów jednoalkilomalonowych hydrolizuje się w zwykły sposób. Trudno ulegają hydrolizie estry kwasów dwualkilomalonowych.

W celu przeprowadzenia hydrolizy ester kwasu alkilomalonowego gotuje się [Conrad, Ann. **204**, 132 (1880)] pod chłodnicą zwrotną z wodnym roztworem KOH w miarę możności aż do całkowitego rozpuszczenia związku, następnie po ewentualnym rozcieńczeniu wodą zakwasza się kwasem solnym lub siarkowym i kwas organiczny ekstrahuje eterem lub odsącza wydzielony kwas stały albo też przeprowadza się go w sól wapniową za pomocą roztworu chlorku wapniowego.

Trudno hydrolizujące estry kwasów dwualkilomalonowych [Bischoff, Siebert, Ann. **239**, 92 (1887)] hydrolizuje się alkoholowym roztworem KOH.

Wolne kwasy alkilo- i dwualkilomalonowe ogrzewane w ciągu krótkiego okresu czasu (0,5 godz.) powyżej temperatury topnienia, tracą cząsteczkę dwutlenku węgla przechodząc w kwasy jednokarboksylowe. W ten sposób, np. z kwasu etylomalonowego, otrzymuje się kwas masłowy z wydajnością wynoszącą 80% wyd. teor.

Hydrolizę i dekarboksylację można również przeprowadzić jednocześnie, ogrzewając ester w ciągu dłuższego czasu z niezbyt rozcieńczonym kwasem mineralnym, np. 50-proc. kwasem siarkowym. W ten sposób z estru kwasu dwumetylometylenobiscyjanooctowego otrzymano kwas β, β-dwumetyloglutarowy [Komppa, Ber. **33**, 3530 (1900)]. Estry kwasów acylomalonowych są estrami dwukarboksylowych β-ketonokwasów. Zależnie od warunków hydrolizy mogą one ulegać tzw. rozpadowi ketonowemu, kwasowemu i „estrowemu".

WPROWADZANIE RODNIKÓW ORGANICZNYCH DO ACETYLOOCTANU

Alkilowanie. 0,1 mola soli sodowej acetylooctanu przygotowanej wg opisu prep. **242** bez usuwania alkoholu gotuje się pod chłodnicą zwrotną z halogenkiem alkilowym użytym z pewnym nadmiarem; nadmiar jest tym większy, im bardziej lotny jest halogenek. Ogrzewanie powinno trwać aż do zaniku odczynu zasadowego wobec papierka lakmusowego. Po odpędzeniu alkoholu dodaje się wody aż do rozpuszczenia NaCl, NaBr lub NaJ i następnie produkt reakcji ekstrahuje się eterem. Ostateczne oczyszczenie następuje przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez przeprowadzenie związku w sól miedziową.

Najszybciej reagują jodki alkilowe, najwolniej — chlorki, które są niedogodne w użyciu również ze względu na ich lotność. W celu otrzymania jednoalkilowych produktów reakcji najlepiej jest stosować bromki alkilowe, np. bromek etylu, ponieważ reakcja z jodkiem alkilowym (bar-

dzo szybka) prowadzi do jednoczesnego powstawania pochodnej dwualkilowej, rozdzielenie zaś mieszaniny jedno- i dwualkilowanych pochodnych acetylooctanu jest bardzo trudne. Wydajność jednoalkilowych pochodnych estru acetylooctowego można zwiększyć stosując znaczny nadmiar acetylooctanu [Leuchs, l. c.].

Nadmiar niezmienionego acetylooctanu można usunąć za pomocą nasyconego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego [Salkowski, J. prakt. Chem. **106**, 253 (1924)].

Wprowadzanie do jednoalkilowanego acetylooctanu drugiej takiej samej albo różnej grupy alkilowej nie wymaga izolowania z mieszaniny poreakcyjnej produktu jednoalkilowanego, wystarcza bowiem dodać ponownie taką samą jak poprzednio ilość alkoholanu sodowego, a następnie — odpowiedni nadmiar halogenku alkilowego. W ten sposób otrzymuje się: ester dwuetyloacetylooctowy [James, Ann. **226**, 205 (1884)], ester dwuheptyloacetylooctowy [Jourdain, Ann. **200**, 112 (1879)], ester metylopropyloacetylooctowy [Liebermann, Kleemann, Ber. **17**, 179 (1884)] i ester metylobenzyloacetylooctowy [Conrad, Bischoff, Ann. **204**, 179 (1880)].

Jeżeli wprowadzane grupy mają charakter mocno kwaśny, jak np. grupy nitrobenzylowe, to już w pierwszym etapie reakcji, tj. po zastosowaniu 1 mola sodu, otrzymuje się ester dwualkiloacetylooctowy [Lellmann, Schleich, Ber **20**, 434 (1887); Reissert, Ber. **29**, 633 (1896); Romeo, Gazz. chim. ital. **32**, II, 355 (1902)]. Jeżeli zastosować od razu 2 mole etylanu sodu na 1 mol acetylooctanu i 2 mole halogenku alkilowego, to można otrzymać od razu dwualkilowany acetylooctan. Jednak wydajność jego jest mniejsza niż w przypadku kolejnego wprowadzania do acetylooctanu najpierw jednej grupy alkilowej, następnie osobno drugiej.

Z chlorowcoketonów i soli sodowej acetylooctanu otrzymuje się estry poliketonokwasów. Na przykład z ω-bromoacetofenonu powstaje w opisany sposób prawie ilościowo ester kwasu α-acetylo-β-benzoilopropionowego [Paal, Ber. **16**, 2866 (1883); Weltner, Ber. **17**, 66 (1884)].

Sól sodowa acetylooctanu może reagować również z estrami chlorowcokwasów. Na przykład z chlorowcooctanem powstają kolejno: ester kwasu ketonodwukarboksylowego (acetylobursztynowego), a następnie ester kwasu ketonotrójkarboksylowego (acetylotrójkarballilowego). Sposób postępowania jest analogiczny do sposobu alkilowania estru acetylooctowego. Wydajność dobra.

$$CH_3COCH(Na)\cdot COOC_2H_5 + ClCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CO\cdot CH(COOC_2H_5)(CH_2COOC_2H_5) \longrightarrow$$

ester kwasu acetylobursztynowego

$$\xrightarrow{ClCH_2COOC_2H_5} CH_3CO{-}\overset{\displaystyle H_2C\cdot COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}{-}COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H_2C\cdot COOC_2H_5$$

ester kwasu acetylotrójkarballiowego

[P. Houben, Die Methoden der Organischen Chemie. Wyd. III, Tom III, str. 909 (1943)].

Acylowanie acetylooctanu prowadzi do otrzymywania estrów β, β-dwuketonokwasów. Reakcji soli acetylooctanu z chlorkami kwasowymi nie należy wykonywać w obecności alkoholu. Zatem sól sodową przygotowuje się w bezw. eterze. Reakcję z chlorkiem kwasowym prowadzi się w tym samym rozpuszczalniku. Zamiast eteru można stosować suchy benzen albo ligroinę.

Produkt reakcji oczyszcza się w zwykły sposób albo przerabia na sól miedziową.

Podczas reakcji soli sodowej acetylooctanu z chlorkami kwasowymi jako produkt uboczny powstaje również ester enolu kwasu, odpowiadającego użytemu chlorkowi acylu, o budowie:

$$CH_3C{=}CH{-}COOC_2H_5 \text{ (czyli tzw. O-pochodna)}$$
$$\quad\;|$$
$$\quad OCOR$$

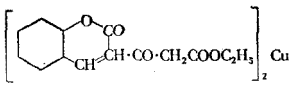
Jeżeli reakcję prowadzi się w pirydynie, to O-pochodnią otrzymuje się jako główny produkt reakcji [Claisen i Haase, Ber. **33,** 1245 (1900)]. Z soli miedziowej acetylooctanu nawet w bezw. eterze otrzymuje się z chlorkiem acetylu wyłącznie ester kwasu β-acetoksykrotonowego (O-pochodna) [Nef, Ann. **266,** 103 (1891)]. Z chlorku benzoilu i soli miedziowej acetylooctanu powstaje również O-pochodna [Nef, Ann. **276,** 206 (1893)].

Związki te są nietrwałe, łatwo ulegają hydrolizie i nie mają znaczenia praktycznego. Można je jednak przekształcić w C-pochodne przez ogrzewanie do temp. 240° albo przez ogrzewanie do wrzenia w rozpuszczalnikach organicznych w obecności K_2CO_3, $CH_3COCH(Na)COOC_2H_5$ i inn. Wydajność tej przemiany jest mała.

Ester dwuacetylooctowy oraz ester acetylometylooctowy [James, l. c.] otrzymuje się z dobrą wydajnością z soli sodowej acetylooctanu lub soli sodowej metyloacetylooctanu i chlorku acetylu. Podobnie otrzymuje się ester benzoiloacetylooctowy [James, Ann. l. c., E. Fischer, Bülow, Ber. **18,** 2131, 2136 (1885); Conrad, Guthzeit, Ber. **19,** 20 (1886)], oraz fenyloacetylooctowy.

Pomimo że sól miedziowa acetylooctanu reagując w bezw. eterze z chlorkami kwasowymi daje nietrwałe O-pochodne (estry enolu), to jednak ta sama sól miedziowa acyluje się chlorkiem kwasu kumaryno-3-karboksylowego w bezw. chloroformie tworząc odpowiednią C-pochodną. Podobnie zachowują się sole miedziowe pewnych estrów aromatycz-

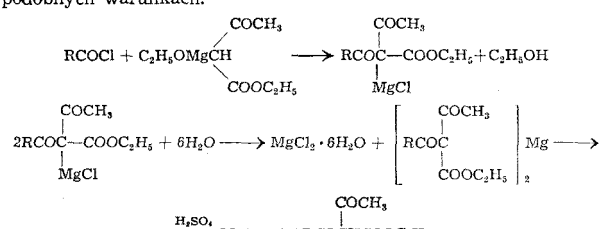
nych β-ketonokwasów, pochodnych kumaryny, np. sól miedziowa kumarynoketooctanu etylowego o wzorze



[W. Lampe, M. Trenknerówna, Roczniki Chem. **14**, 1231 (1934); M. Trenknerówna, Roczniki Chem. **16**, 6 (1936)].

Acylowanie soli MgX(X=Br, J) acetylooctanu chlorkami kwasowymi w bezw. eterze zachodzi z wydajnością bardzo dobrą [M. Trenkner, Roczniki Chem. **18**, 830 (1938)].

Reakcja acylowania soli etoksymagnezowych acetylooctanu przebiega prawdopodobnie tak samo jak reakcja acylowania malonianu prowadzona w podobnych warunkach.



Otrzymywanie acylowanych pochodnych acetylooctanu. Ze względu na wspomniane zalety nowej metody poniżej podano ogólny sposób jej wykonania [Viscontini, Merchling, l. c.].

Do kolby z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną oraz zabezpieczonej przed dostępem wilgoci, wprowadza się 2,65 g (0,11 mola) wiórków magnezowych i 15 ml bezw. alkoholu. Reakcję zapoczątkowuje się za pomocą 0,5 ml czterochlorku węgla CCl_4. Skoro reakcja ustanie dodaje się porcjami 100 ml bezw. eteru, przy czym magnez dalej żywo reaguje z alkoholem. Nie chłodząc ani nie grzejąc, miesza się dalej, aż reakcja zupełnie ustanie (2—3 godz.). Następnie wkrapla się 13 g acetylooctanu rozcieńczonego 20 ml bezw. eteru. Należy przy tym dobrze mieszać i chłodzić z zewnątrz lodem. Powstający bezbarwny osad częściowo się rozpuszcza i można zaobserwować resztki nie zmienionego magnezu. Następnie chłodząc mieszaninę oziębiającą i energicznie mieszając wkrapla się chlorek kwasowy (0,1 mola) rozpuszczony w ok. 20 ml eteru. Wytrąca się produkt reakcji, który zależnie od użytego chlorku kwasowego może być olejem albo krystalicznym ciałem

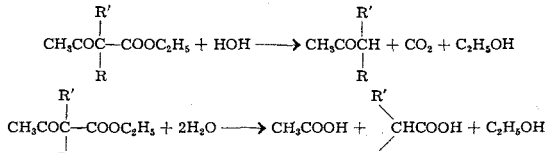
stałym. Po wkropleniu roztworu chlorku całość miesza się jeszcze w ciągu 1 godz. i pozostawia w spokoju przez noc. Następnie do mieszaniny reagującej dodaje się lodu i rozc. kwasu siarkowego aż do wyraźnego zakwaszenia warstwy wodnej; osad powoli rozpuszcza się, jednocześnie oddziela się warstwa eterowa, którą oddziela się w rozdzielaczu, przemywa wodą do odczynu obojętnego, suszy bezw. siarczanem sodowym, a następnie oddestylowuje eter i ewentualnie pozostałość destyluje lub krystalizuje.

W przypadku otrzymywania acylowych pochodnych acetylooctanu o większym ciężarze cząsteczkowym (np. estru stearynoiloacetyooctowego) podczas zakwaszania kwasem siarkowym powstaje gęsta papka, z której resztki magnezu należy usunąć za pomocą dokładnego przemycia kwasem siarkowym.

Powyższą metodą wykonano następujące kondensacje z chlorkami: acetylu, izowalerylu, enantylu, pelargonoilu, undecylenoilu, laurynoilu, palmitoilu, stearynoilu, fenylacetylu, z pochodną kwasu bursztynowego o wzorze $CH_3OCOCH_2CH_2COCl$, z chloromrówczanem i z chlorkiem benzoilu [Viscontini, Adank, Helv. Chim. Acta, **35**, 2280 (1952)].

Hydroliza i rozszczepianie alkilowych i acylowych pochodnych acetylooctanu

Podobnie jak acetylooctan, również i jego pochodne alkilowane ulegają podczas hydrolizy rozpadowi ketonowemu i kwasowemu według schematów:



Zwykle reakcje te zachodzą jednocześnie, jednak zależnie od warunków, a głównie zależnie od rodzaju i stężenia środka hydrolizującego jeden z tych procesów przeważa.

Na ogół zastosowanie rozcieńczonych kwasów powoduje rozpad ketonowy, zastosowanie zaś alkalicznych katalizatorów hydrolizy prowadzi do rozpadu kwasowego. Dobierając odpowiednio warunki obok kwasu octowego można w ten sposób otrzymywać bądź to ketony o dużym ciężarze cząsteczkowym, bądź też homologi kwasu octowego. Aby więc otrzymać kwas etyloizopropylooctowy, ogrzewa się ester kwasu etyloizopropyloacetylooctowego z 2 częściami stałego KOH, 1/3 częścią C_2H_5OH na siatce z azbestem w ciągu 4 godz. pod chłodnicą zwrotną. Dalsza

przeróbka normalna [Kiliani, Ber. **19**, 227 (1886)]. Z aromatycznych acylowych pochodnych acetylooctanu przez ogrzewanie ich z wodą w autoklawie w ciągu 3 godz. pod ciśnieniem 3 at otrzymuje się estry odpowiednich aromatycznych β-ketonokwasów, np. z estru cynamoiloacetylooctowego powstaje cynamoiloaceton [W. Lampe, T. Miłobędzka, Ber. **46**, 2238 (1913)].

Rozpad kwasowy alkilo- i dwualkilopochodnych acetylooctanu z pozostawieniem nienaruszonej grupy $COOC_2H_5$, czyli tzw. rozpad estrowy osiąga się ogrzewając ester jedno- lub dwualkiloacetylooctowy z alkoholem i alkoholanami. Powstaje wtedy octan etylowy oraz ester kwasu alkilo- lub dwualkilooctowego [Dieckmann, Ber. **33**, 2670, 2681 (1900); **41**, 1260, 1266 (1908)].

Szczególnie łatwo następuje rozpad kwasowy acylowanych pochodnych acetylooctanu, przy czym odszczepieniu ulega zawsze grupa kwasowa o najmniejszej liczbie atomów węgla, tj. najczęściej grupa acetylowa. Można również osiągnąć rozpad estrowy otrzymując ester nowego β-ketonokwasu. Na przykład z estru kwasu benzoiloacetylooctowego powstaje ester kwasu benzoilooctowego. Enolany tego rodzaju estrów dają się acylować i alkilować wszystkimi powyżej opisanymi metodami, najlepiej jednak poprzez sole MgX lub etoksymagnezowe.

Rozpad estrowy acylowanych pochodnych acetylooctanu osiąga się bądź to metodą amoniakalną, tj. przez działanie wodnego lub alkoholowego roztworu amoniaku na acylowany ester acetylooctowy, bądź też przez działanie roztworu alkoholanu w alkoholu (na 1 mol estru 25 g Na w 700 ml metanolu — 10 godz. w temperaturze pokojowej) [Hunsdiecker, Ber **75**, 454 (1942)]. Acylowane pochodne acetylooctanu metylowego łatwiej tracą grupę acetylową pod wpływem działania alkoholanu metylowego, a estry etylowe — pod wpływem amoniaku. Na przykład ester benzoilooctowy powstaje z estru benzoiloacetylooctowego podczas reakcji zachodzącej w ciągu 12 godz. w temp. 0° wobec 5-proc. etanolowego roztworu amoniaku z dodatkiem 1% wody. Wydajność 68% wyd. teor. [Viscontini, Merckling l. c.].

Należy zaznaczyć, że według metody Hunsdieckera etylowy ester kwasu acyloacetylooctowego ulega nie tylko odacetylowaniu, lecz także i wymianie estrowych grup etylowych na grupy metylowe.

Oprócz powyżej opisanych metod do rozszczepienia estrowego prowadzi gotowanie substratów z rozc. kwasem octowym [patrz np. Lampe, Macierewicz l. c.; M. Trenknerówna l. c.].

ALKILOWANIE I ACYLOWANIE 1,3-DWUKETONÓW

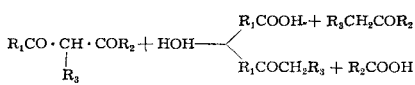
1,3-Dwuketony alkiluje się przez ogrzewanie w bezw. acetonie np. z jodkiem metylu [C. Weygand, Ber. **61**, 687 (1928).].

W ten sposób otrzymano np. metylobenzoiloaceton [C. Weygand, Ber. **61**, 687 (1928)].

Acylowanie 1,3-dwuketonów prowadzi się tak samo jak acylowanie estrów β-ketonokwasów działając na ich sole sodowe chlorkami kwasowymi.

Jednak wydajność produktu jednoacylowego jest dość mała. Na przykład podczas reakcji soli sodowej benzoiloacetonu z chlorkiem benzoilu powstaje acetylodwubenzoilometan, lecz związek ten jako bardziej kwaśny od benzoiloacetonu rozkłada jego sól sodową i sam tworzy enolan sodowy. Enolan ten reaguje z chlorkiem benzoilu tworząc głównie nietrwały benzoesan enolowej odmiany dwubenzoiloacetonu (O-pochodną), który podczas zwykłego wyodrębniania C-pochodnej hydrolizuje się na enol i kwas.

Hydroliza alkilowanych 1,3-dwuketonów prowadzi do otrzymywania kwasów i ketonów

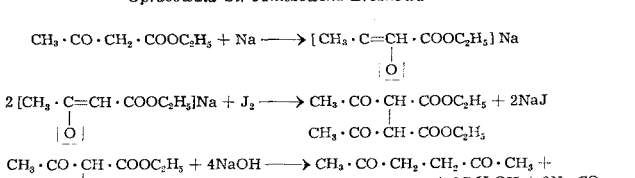


Podobnie jak podczas hydrolizy acylowanych pochodnych acetylooctanu tak również i w tym przypadku najłatwiej odszczepia się grupa najbardziej kwasowa a więc przede wszystkim grupa acetylowa.

Od acylowanych 1,3-dwuketonów, czyli od trójacylometanów można również odszczepiać najbardziej kwasową grupę otrzymując dwuacylometan. Znane są przypadki acylowania soli miedziowej 1,3-dwuketonu lub estru β-ketonokwasu w wysokowrzącym rozpuszczalniku; acylowanie zachodzi z jednoczesnym odszczepieniem grupy acetylowej lub grupy $COOC_2H_5$. W ten sposób otrzymano dwu-(kumaryno-α-karbonylo) metan z kumarynokarbonyloacetonu i chlorku kwasu α-kumarynokarboksylowego [M. Trenknerówna, Roczniki Chem. **16**, 6 (1936)].

239. ACETONYLOACETON

Opracowała St. Janiszewska-Brożkowa



Odczynniki		Aparatura	
Acetylooctan etylu (patrz 238)	26 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Eter bezw.	435 ml	Kolba kulista	250 ml
Sód	4,5 g	Chłodnica zwrotna	
Jod	25 g	Wkraplacz	100 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór		Rurka z wapnem sodowanym	
10-proc.	165 ml	Rozdzielacz	500 ml
Eter	150 ml	Kolba destylacyjna	
		Chłodnica powietrzna	
		2 odbieralniki	100 ml
		Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z $CaCl_2$ i wkraplacz, wprowadza się 360 ml bezw. eteru i wkręca 4,5 g (0,2 mola) sodu w postaci drutu. Następnie wkrapla się powoli 26 g (0,2 mola) estru acetylooctowego, tak aby wodór nie wydzielał się zbyt gwałtownie i aby eter nie wrzał (*1*).

Po dodaniu całej ilości estru acetylooctowego mieszaninę reagującą pozostawia się na noc. Sól sodowa acetylooctanu wytrąca się w postaci serowatego, białego osadu.

Roztwór 25 g (0,1 mola) drobno roztartego czystego jodu w 75 ml bezw. eteru mieszając wkrapla się do kolby z solą sodową. Roztworu jodu dodaje się dopóty, dopóki dodana porcja nie przestanie się odbarwiać (*2*). Otrzymany roztwór powinien być tylko słabo zabarwiony śladami jodu. Wydzielony jodek sodowy odsącza się. Z przesączu po oddestylowaniu eteru pozostaje surowy ester kwasu dwuacetylobursztynowego.

Ester oczyszcza się przez krystalizację z lod. kwasu octowego. Czysty produkt wytrąca się w postaci bezbarwnego krystalicznego osadu o *tt.* 78°.

Wydajność: 16,5 g estru kwasu dwuacetylobursztynowego (65% wyd. teor.).

W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z wapnem sodowanym ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 3—4 godz. 16,5 g estru kwasu dwuacetylobursztynowego z 165 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego (*3*). Po zakończeniu hydrolizy mieszaninę studzi się i następnie alkaliczny roztwór wysyca wyprażonym węglanem potasowym. Acetonyloaceton wydziela się w postaci oleju. Ekstrahuje się go kilkakrotnie eterem (ok. 150 ml eteru). Acetonyloaceton pozostały po oddestylowaniu eteru oczyszcza się przez destylację. Acetonyloaceton jest to bezbarwna ciecz o *tw.* 194°.

Wydajność: 4,8 g czystego acetonyloacetonu (65% wyd. teor.).

Uwagi

1. Gdyby reakcja zachodziła zbyt gwałtownie, należy kolbę zanurzyć do wody z lodem.

2. Należy unikać nadmiaru jodu.

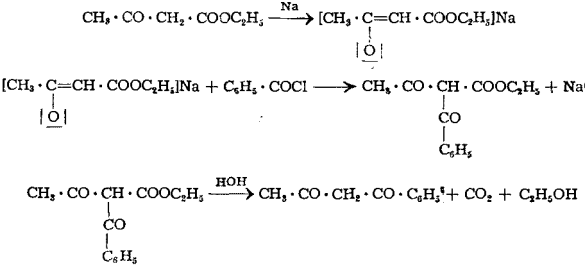
3. Zakończenie hydrolizy można stwierdzić w ten sposób, że po zakwaszeniu próbki kwasem solnym lub dwutlenkiem węgla nie wydziela się ester kwasu dwuacetylobursztynowego.

Metody otrzymywania

Acetonyloaceton otrzymuje się przez kondensację soli sodowej estru acetylooctowego za pomocą jodu i rozszczepienie otrzymanego produktu roztworem wodorotlenku sodowego [L. Knorr, Ber. **33**, 1219 (1900)], przez hydrolizę 2,5-dwumetylofuranu (Org. Synth. Coll. Vol. II, str. 219) oraz przez utlenianie heksanol-5-onu-2 dwuchromianem wobec kwasu siarkowego [Lipp, Scheller, Ber. **42**, 1966 (1909)].

240. BENZOILOACETON

Opracowała St. Janiszewska-Brożkowa



Odczynniki

Acetylooctan etylu (patrz **238**)	30 g
Sód	5,6 g
Chlorek benzoilu	32,4 g
Eter	600 ml
Alkohol etylowy	50 ml

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Chłodnica zwrotna	
Rurka z $CaCl_2$	
Wkraplacz	100 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Rozdzielacz	500 ml
Kolba kulista	500 ml
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kolba destylacyjna	1 l
Kolba ssawkowa	
Lejek sitowy	

Sól sodową acetylooctanu etylu otrzymuje się z 5,6 g (0,23 mola) sodu, 30 g (0,23 mola) acetylooctanu etylu (*1*) i 300 ml bezw. eteru wg przepisu podanego w preparacie **239.**

Do soli sodowej estru acetylooctowego mieszając wkrapla się roztwór 32,4 g (0,23 mola) chlorku benzoilu w 300 ml bezw. eteru. Mieszaninę pozostawia się na kilka godzin, po czym dodaje wody (*2*) i po oddzieleniu warstwy eterowej w rozdzielaczu suszy się ją bezw. siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu eteru pozostaje w kolbie ester benzoiloacetylooctowy w postaci ciemnożółtego oleju.

W celu oczyszczenia ester rozpuszcza się w równej objętości alkoholu i wytrąca go z powrotem zimną wodą. Wytrącony osad odsącza się i kilkakrotnie przemywa wodą (*3*).

Otrzymany ester kwasu benzoiloacetylooctowego gotuje się z wodą pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godz. i następnie destyluje się z parą wodną. Najpierw destyluje olej, składający się głównie z acetofenonu i niewielkiej ilości benzoiloacetonu. Gdy z próbki oziębionego destylatu wydzielają się kryształy, zmienia się odbieralnik i zbiera benzoiloaceton, który zaczyna się zestalać już w chłodnicy w postaci białych drobnych igiełek. Po odsączeniu benzoiloaceton rozpuszcza się w 1-proc. roztworze NaOH i oziębiając roztwór w wodzie z lodem nasyca się go dwutlenkiem węgla aż do całkowitego wytrącenia osadu. Benzoiloaceton wytrąca się w postaci białych igiełek, trudno rozpuszczalnych w zimnej wodzie, łatwiej — w gorącej, bardzo łatwo — w alkoholu i eterze; jest lotny z parą wodną. Jego *tt.* wynosi 58—60°.

Wydajność: 10 g (31% wyd. teor.).

Uwagi

1. Bezpośrednio przed użyciem ester acetylooctowy należy przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem.

2. Wodę dodaje się w celu rozpuszczenia wydzielonego chlorku sodowego.

3. W przypadku gdy otrzymany ester kwasu benzoiloacetylooctowego nie wytrąci się w postaci osadu, lecz w postaci oleju, oddziela się go wówczas od warstwy alkoholowo-wodnej w rozdzielaczu.

Metody otrzymywania

Benzoiloaceton otrzymuje się przez kondensację soli sodowej estru acetylooctowego z chlorkiem benzoilu i hydrolizę wytworzonego produktu [E. Fischer, C. Bulow, Ber. **18,** 2131 (1885)], z acetonu i benzoesanu etylu [Claisen, Ber. **20,** 655 (1887)] oraz z acetofenonu i octanu etylu [Ghosk, J. Chem. Soc. **113,** 446 (1918); Claisen, Ann. **291,** 52 (1896)].

241. CYNAMOILOACETON

Opracował W. Lampe

$$C_6H_5CH{=}CH{-}COCl + [CH_3COCHCOOC_2H_5]Na \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NaCl + C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}COCH_3 \xrightarrow[\text{ogrzewanie; 3 at}]{H_2O} C_6H_5CH{=}CH{-}COCH_2COCH_3$$

ester kwasu cynamoiloacetylooctowego — cynamoiloaceton

Odczynniki		Aparatura	
Acetylooctan etylu (patrz **238**)	26 g	Kolba stożkowa	750 ml
Sód	4,2 g	Kolba stożkowa	1 l
Chlorek cynamoilu	33 g	Chłodnica zwrotna	
Eter bezw.	360 ml	Rurka z $CaCl_2$	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 2-proc.	ok. 1 l	Aparat Kippa do CO_2	
		Kolba ssawkowa	500 ml
Kwas siarkowy 2-proc.	200 ml	Lejek sitowy ϕ 10 cm	
Ester cynamoiloacetylooctowy	14,5 g	Autoklaw	1—2 l
Alkohol etylowy	50 ml	Kolba kulista	150 ml

A. Ester cynamoiloacetylooctowy

W kolbie stożkowej poj. 750 ml wg przepisu podanego w prep. **239** przygotowuje się zawiesinę soli sodowej acetylooctanu etylu z 26 g (0,2 mola) acetylooctanu i 4,2 g (ok. 0,2 mola) sodu w 300 ml bezw. eteru. Do tak przygotowanej zawiesiny soli sodowej dodaje się roztwór 33 g (0,2 mola) chlorku cynamoilu otrzymanego wg przepisu podanego w prep. **145** i rozpuszczonego w 60 ml bezw. eteru. Kolbę zamyka się rurką z $CaCl_2$ i pozostawia w spokoju w ciągu 12 godzin. Nazajutrz w celu ukończenia reakcji ogrzewa się mieszaninę pod chłodnicą zwrotną zabezpieczoną rurką z $CaCl_2$ (*1*) przez 2 godz. do temp. 40—45°, najlepiej zanurzając kolbę w ciepłej wodzie. Po ostudzeniu mieszaniny dolewa się ok. 200 ml 2-proc. kwasu siarkowego (chlorek sodowy rozpuszcza się). Następnie w rozdzielaczu z warstwy eterowej wyciąga się ester cynamoiloacetylooctowy 2-proc. roztworem wodorotlenku sodowego tak długo, jak długo każda nowa porcja roztworu wodorotlenku barwi się na żółto. Do pierwszej porcji roztworu wyługowanej soli sodowej wprowadza się z aparatu Kippa dwutlenek węgla (*2*). Jednocześnie ekstrakcję roztworem NaOH prowadzi się dalej dolewając kolejne porcje wyciągu do pierwszej porcji. Ekstrakcja trwa ok. 2—3 godz. Wkrótce po ukończonej ekstrakcji skończone jest również strącanie dwutlenkiem węgla otrzymanego β-ketoestru, który wypada w postaci jasnożółtych kryształów. Po ich odsączeniu należy sprawdzić, czy z próbki przesączu dwutlenek węgla nie strąca jeszcze osadu.

Wydajność: 30 g (58% wyd. teor.) bardzo czystego produktu o *tt.* 44°. Jego krystalizacja jest zbędna.

B. Cynamoiloaceton

30 g (0,12 mola) estru cynamoiloacetylooctowego w zlewce ze szkła jenajskiego poj. 250 ml, napełnionej do połowy wodą destylowaną, umieszcza sie w autoklawie poj. 1—2 l, również do połowy wypełnionym wodą, i ogrzewa w ciągu 3 godz. pod ciśnieniem 3 at. Otrzymany stopiony cynamoiloaceton odsącza się, suszy na bibule i krystalizuje z alkoholu. Ma on postać żółtych igieł o tt. 86°.

Wydajność: 14,5 g (58% wyd. teor.).

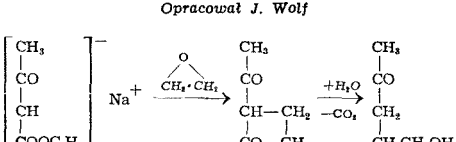
Uwagi

1. Należy sprawdzić drożność rurki z $CaCl_2$.

2. Strącanie za pomocą dwutlenku węgla należy rozpocząć możliwie wcześnie, aby uniknąć zbyt długotrwałego działania roztworu wodorotlenku na β-ketoester.

242. ALKOHOL γ-ACETYLOPROPYLOWY

Opracował J. Wolf



Odczynniki

Alkohol etylowy bezw. (1030 ml)	810 g
Sód	52,3 g
Acetylooctan etylu (patrz 238)	308 g
Tlenek etylenu	100 g
Kwas solny 10-proc. (900 ml)	943 g
Węglan potasowy bezw.	1000 g
Eter	(1 l) 710 g
Sól kuchenna	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 2 l
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym
Wkraplacz
Nasadka destylacyjna Claisena
Chłodnica Liebiga
Odbieralnik
Chłodnica zwrotna
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

W kolbie kulistej, z trzema szyjami, poj. 2 l, zanurzonej w łaźni z lodem, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną, zabezpieczoną rurką z $CaCl_2$, umieszcza się 910 ml alkoholu etylowego i dodaje małymi porcjami 52,3 g (2,27 mola) sodu. Następnie mieszając wkrapla się powoli 308 g (2,27 mola) estru acetylooctowego. Otrzymany roztwór należy oziębić do temp. —10° i dodać mieszając roztwór 100 g (2,27 mola) oziębionego tlenku etylenu w 120 ml zimnego, bezw. alkoholu. Mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 3 godz., po czym odstawia roztwór na 24 godz. bez dalszego dokładania lodu do łaźni chłodzącej.

Po kilku godzinach zaczyna krystalizować biała masa pochodnej sodowej laktonu (*1*). Po upływie 24 godz. oddestylowuje się alkohol pod zmniejszonym ciśnieniem ogrzewając kolbę na łaźni wodnej, a do pozostałości dodaje niewielki nadmiar (ok. 900 ml) 10-proc. kwasu solnego. Następnie otrzymany roztwór ogrzewa się przez 3 godz. do łagodnego wrzenia aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla (sprawdzać wodą barytową) i oziębia. Po oziębieniu zawartość kolby wysyca się bezw. węglanem potasowym i ekstrahuje eterem. Wyciąg eterowy suszy się dokładnie bezw. węglanem potasowym, oddestylowuje rozpuszczalnik i pozostałość frakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem; *tw.* 115—116°$_{30}$.

Wydajność: 118 g (50% wyd. teor.) substancji ciekłej o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

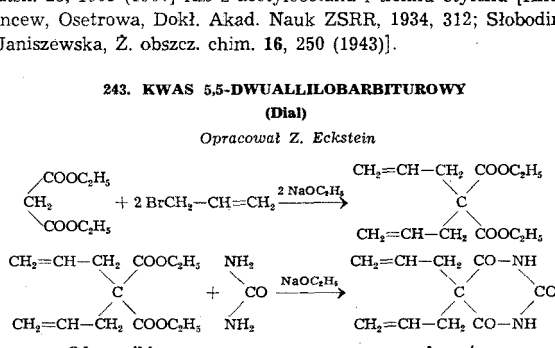
1. Niekiedy krystalizacja nie następuje — nie wpływa to na wydajność.

Metody otrzymywania

Alkohol γ-acetylopropylowy można otrzymać z acetylooctanu i bromku etylenu [Possauner, v. Ehrenthal, Monatsh. **24**, 352 (1903); Franke, Kohn, Monatsh. **28**, 1005 (1907)] lub z acetylooctanu i tlenku etylenu [Knunjanc, Czelincew, Osetrowa, Dokł. Akad. Nauk ZSRR, 1934, 312; Słobodin, Ziegel, Janiszewska, Ż. obszcz. chim. **16**, 250 (1943)].

243. KWAS 5,5-DWUALLILOBARBITUROWY (Dial)

Opracował Z. Eckstein



Odczynniki		Aparatura	
Malonian (patrz **100**) etylu	160 g	Kolba kulista z trzema szyjami	3 l
Bromek allilu	254 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy bezw. (1200 ml)	960 g	Kolba Claisena z deflegmatorem Vigreux	500 ml
Alkohol etylowy	200 ml	Zlewka	1 l
Sód	110 g	Rozdzielacz	2 l
Benzen	500 ml	Lejek szklany ⌀ 15 cm	
Wodorotlenek sodowy	40 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny stęż.	300 ml	Zestaw do destylacji zwykłej	

Siarczan sodowy bezw.	100 g
Mocznik	65 g
Węgiel aktywny	2 g

Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
Wkraplacz 250 ml
Termometr
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym
Lejek sitowy ϕ 15 cm
Łaźnia glicerynowa
Płaszcz do ogrzewania lejka
Rurka z $CaCl_2$

A. Ester etylowy kwasu dwuallilomalonowego

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 3 l, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z bezw. chlorkiem wapniowym umieszcza się 600 ml bezw. alkoholu etylowego (*1*) i dodaje porcjami drobno pokrojony sód (*2*) w ilości 46 g (2 mole). Gdy sód całkowicie przereaguje wkrapla się 160 g (1 mol) malonianu etylu (*3*) i chłodzi mieszając do temp. ok. 50—60°. Następnie dalej mieszając wkrapla się w ciągu 3—4 godz. 254 g (2,1 mola) czystego bromku allilu ogrzewając na łaźni glicerynowej (temp. 65°). Wytrąca się krystaliczny osad bromku sodowego; reakcję kontroluje się za pomocą papierka fenoloftaleinowego (*4*). Z chwilą gdy zniknie zabarwienie papierka fenoloftaleinowego ogrzewa się zawartość kolby do wrzenia w ciągu 1 godz. ciągle mieszając. Po ochłodzeniu mieszaniny do temp. ok. 50° wyjmuje się chłodnicę zwrotną i zatyka kolbę korkiem; następnie wymienia się wkraplacz na nasadkę destylacyjną i łączy z chłodnicą Liebiga. Przez dalsze ogrzewanie przy ciągłym mieszaniu oddestylowuje się ok. 400 ml alkoholu. Po ochłodzeniu dodaje się 400—500 ml wody i oddziela się w rozdzielaczu warstwę estrową, a warstwę wodną ekstrahuje się 3 razy biorąc po 100 ml benzenu. Ekstrakt benzenowy łączy się z oddzielonym estrem i po osuszeniu bezw. siarczanem sodowym oddestylowuje się benzen pod ciśnieniem zwykłym do temp. 90°. Pozostałość po oddestylowaniu benzenu destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby Claisena z deflegmatorem Vigreux, poj. 500 ml, zbierając frakcję o *tw.* 122—124°$_7$ lub 126—130°$_9$.

Wydajność: 195—214 g estru kwasu dwuallilomalonowego (82—87% wyd. teor. w stosunku do malonianu etylu).

Produkt jest bezbarwną cieczą o słabym przyjemnym zapachu.

B. Ester etylowy kwasu dwuallilomalonowego

Aparatura jest identyczna z opisaną powyżej. W kolbie umieszcza się 450—500 ml bezw. alkoholu etylowego (*1*) i dodaje porcjami 55 g (ok. 2,4 mola) sodu (*2*). Do powstałego alkoholanu sodowego wsypuje się 56 g (0,93 mola) suchego mocznika (*5*). Mieszając ogrzewa się kolbę reakcyjną

aż do rozpuszczenia mocznika i wlewa 192 g (0,8 mola) estru etylowego kwasu dwuallilomalonowego. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 6—8 godz. w temperaturze wrzenia (6), następnie chłodzi kolbę do temp. 10° i wkrapla się ok. 200 ml stęż. kwasu solnego do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo, tak aby temperatura w kolbie nie przekroczyła 20°. Wydzielony osad soli kuchennej i dialu odsącza się na lejku sitowym, przesącz zagęszcza przez destylację do chwili wydzielenia się osadu (7). Wydzielony osad odsącza się i przemywa 100 ml benzenu. Otrzymane osady łączy się razem i rozpuszcza w roztworze 40 g wodorotlenku sodowego w 700 ml wody destylowanej. Do roztworu dodaje się 2 g węgla aktywnego i po wymieszaniu sączy na zimno przez lejek sitowy. Z przesączu wytrąca się dial przez zakwaszenie ok. 100 ml stęż. kwasu solnego do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Produkt odsącza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego wobec lakmusu i suszy w temp. 80°.

Wydajność: 105—118 g surowego dialu (64—75% wyd. teor. w stosunku do estru etylowego kwasu dwuallilomalonowego). Biały, drobnokrystaliczny proszek o *tt.* 168—170°.

Surowy kwas 5,5-dwuallilobarbiturowy krystalizuje się w następujący sposób:

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 100 g surowego produktu i dodaje 1 g węgla aktywnego oraz 250 ml alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 30 min. pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i sączy na gorąco przez sączek fałdowany ogrzewając lejek. Przesącz, w którym wykrystalizowuje dial, ogrzewa się ponownie na łaźni wodnej do rozpuszczenia kryształów i zadaje 500 ml zimnej wody destylowanej. Węgiel na sączku przemywa się 100 ml wrzącej wody destylowanej i przesącz łączy się z główną masą roztworu. Połączone roztwory chłodzi się do temp. 5°, wydzielony osad po odsączeniu na lejku sitowym przemywa się dwukrotnie lodowatą wodą (po 150 ml) i suszy w temp. 60—80°. Tak oczyszczony produkt ma *tt.* 171—173°. Wydajność krystalizacji wynosi 93%.

Kwas 5,5-dwuallilobarbiturowy tworzy śnieżnobiałe kryształy o typowym dla pochodnych kwasu barbiturowego gorzkim smaku. Stosuje się go jako środek nasenny.

Uwagi

1. Bezwodny handlowy alkohol etylowy (ok. 99,7—99,9-proc.) destyluje się po dodaniu 3 g sodu wprost do zmontowanej aparatury. Aparatura musi być dobrze wysuszona w suszarce. Kilka ml alkoholu na początku destylacji odrzuca się.

2. Sód należy oczyścić przed odważeniem ilości potrzebnej do reakcji. Sód waży się w zlewce z naftą. Przed wrzuceniem do kolby sód osusza się dokładnie z nafty bibułą; do kolby nie należy dawać na raz więcej niż

1 g sodu. Wydzielający się wodór należy odprowadzać do wyciągu. Jeśli reakcja zachodzi zbyt gwałtownie, kolbę ochładza się przez wstawienie do naczynia z zimną wodą.

3. Gdy roztwór alkoholanu nie jest dostatecznie ciepły wytrąca się osad enolanu.

4. Bromek allilu ma własności parzące, należy więc zachować ostrożność. Ukończenie reakcji poznaje się po tym, że kropla cieczy z kolby nie barwi papierka fenoloftaleinowego po zwilżeniu go wodą.

5. Mocznik należy przekrystalizować z alkoholu etylowego i wysuszyć w temp. 80°. Do reakcji można użyć mocznika wprost po wyjęciu go z suszarki.

6. Po upływie 2 godz. mieszania w temperaturze wrzenia wytrąca się osad, którego ilość narasta w miarę czasu reakcji. Natychmiastowe powstanie osadu po wlaniu estru wskazuje na to, że środowisko nie było całkowicie bezwodne lub, że użyty ester zawierał pochodną jednoallilową. W tych przypadkach wydajności są mniejsze.

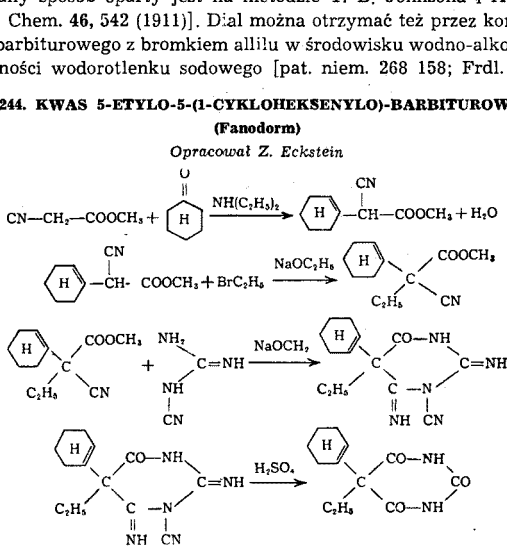
7. Należy całkowicie usunąć alkohol.

Metody otrzymywania

Podany sposób oparty jest na metodzie T. B. Johnsona i A. J. Hilla [J. Am. Chem. **46**, 542 (1911)]. Dial można otrzymać też przez kondensację kwasu barbiturowego z bromkiem allilu w środowisku wodno-alkoholowym w obecności wodorotlenku sodowego [pat. niem. 268 158; Frdl. **11**, 934].

244. KWAS 5-ETYLO-5-(1-CYKLOHEKSENYLO)-BARBITUROWY (Fanodorm)

Opracował Z. Eckstein



Odczynniki	
Cyjanooctan metylu (patrz **150**)	198 g
Cykloheksanon	314 g
Bromek etylu (patrz **140**)	142 g
Dwuetyloamina	10 g
Sód	73 g
Alkohol etylowy bezw.	700 ml
Dwucyjanodwuamid	84 g
Alkohol metylowy bezw.	900 ml
Benzen	500 ml
Trójchloroetylen (tri)	200 ml
Kwas siarkowy stęż.	210 ml

Aparatura	
Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Kolba kulista z dwiema szyjami	1,5 l
Kolba z płaskim dnem	500 ml
Kolba Claisena z deflegmatorem Vigreux	500 ml
Zestaw do destylacji zwykłej	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
2 Chłodnice zwrotne	
Rurka z chlorkiem wapniowym	
Wkraplacz	1 l
Rozdzielacz	2 l
Nasadka destylacyjna	
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Lejek sitowy ϕ 15 cm	
Łaźnia glicerynowa	

A. Ester metylowy kwasu 1-cykloheksenylocyjanooctowego

W kolbie z płaskim dnem poj. 500 ml umieszcza się 198 g (2 mole) cyjanooctanu metylu i 314 g (3,2 mola) bezw. cykloheksanonu. Do tej mieszaniny wlewa się 10 g dwuetyloaminy (*1*). Po pewnym czasie (30—60 min) mieszanina rozgrzewa się i mętnieje od wydzielonej wody. Pozostawia się ją w temperaturze pokojowej na przeciąg 24 godz. a następnie zobojętnia ją dokładnie rozc. kwasem solnym i przemywa 3 razy biorąc po 100 ml wody. Wodę z przemycia ekstrahuje się 2 razy biorąc po 100 ml benzenu i ekstrakt benzenowy łączy się z główną masą produktu. Benzen oddestylowuje się pod ciśnieniem zwykłym do temp. 90°, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się frakcję o *tw.* 138—141°$_{10}$.

Wydajność: 254—286 g estru metylowego kwasu cykloheksenylocyjanooctowego (71—80% wyd. teor. w stosunku do cyjanooctanu metylu).

Ester metylowy kwasu cykloheksenylooctowego jest bezbarwnym olejem, żółknie w czasie długiego przechowywania.

B. Ester metylowy kwasu 5-etylo-5-(1-cykloheksenylo)-cyjanooctowego

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 220 g (1,22 mola) estru metylowego kwasu cykloheksenylo-cyjanooctowego i 142 g (1,3 mola) bromku etylu. Osobno przygotowuje się roztwór alkoholanu sodowego. W kolbie kulistej z dwiema szyjami poj. 1,5 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 700 ml bezw. alkoholu etylowego (może być użyty metanol) i dodaje się porcjami 28 g (1,22 mola) sodu. Po przereagowaniu jeszcze ciepły roztwór alkoholanu przelewa się jak

najszybciej do wkraplacza kolby reakcyjnej. Roztwór alkoholanu wkrapla się powoli w ciągu 2—3 godz. do mieszaniny estru i bromku etylu mieszając i ogrzewając kolbę (temp. łaźni glicerynowej 35—40°). Następnie ogrzewa się kolbę do wrzenia i bada odczyn wobec papierka fenoloftaleinowego (2). Po ukończonej reakcji chłodzi się kolbę do temp. 40—50°, zdejmuje chłodnicę zwrotną i wkraplacz, w jednym otworze umieszcza się nasadkę destylacyjną, a drugi zatyka korkiem, po czym oddestylowuje z łaźni glicerynowej ok. 500 ml alkoholu, stale mieszając. Pozostałość w kolbie reakcyjnej zadaje się ok. 500 ml wody destylowanej i przelewa do rozdzielacza. Po dokładnym wymieszaniu oddziela się warstwę estrową od wodnej. Wodny roztwór ekstrahuje się 3 razy biorąc po 100 ml benzenu, ekstrakt benzenowy łączy się z wydzielonym estrem i oddestylowuje benzen pod ciśnieniem zwykłym do temp. 90°. Ester destyluje się dwukrotnie pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby Claisena z deflegmatorem Vigreux poj. 500 ml. Zbiera się frakcję o *tw.* 135—140°$_{10}$.

Wydajność: 180—200 g estru (71—79% wyd. teor. w stosunku do estru metylowego kwasu cykloheksenylocyjanooctowego).

Jest to bezbarwna, oleista ciecz o słabym przyjemnym zapachu.

C. Kwas 5-etylo-5-(1-cykloheksenylo)-barbiturowy

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną zaopatrzoną w rurkę z bezw. chlorkiem wapniowym i w termometr, umieszcza się 900 ml bezw. alkoholu metylowego (3) i dodając porcjami 35 g (1,52 mola) sodu sporządza się roztwór metylanu sodu. Do kolby wsypuje się 84 g (1 mol) suchego dwucyjanodwuamidu (4), ogrzewa kolbę na łaźni glicerynowej do jego rozpuszczenia i wlewa 160 g (0,77 mola) estru metylowego kwasu etylocykloheksenylocyjanooctowego. Powstaje przezroczysty roztwór, który mieszając ogrzewa się do wrzenia przez 12 godz. Po ukończonej kondensacji wymienia się chłodnicę zwrotną na nasadkę destylacyjną i oddestylowuje się alkohol, tak aby w kolbie została masa o konsystencji syropu. Zawartość kolby chłodzi się do temp. 10° i wlewa porcjami roztwór 210 ml stęż. kwasu siarkowego i 510 ml wody (5). Kolbę ogrzewa się przez 12 godz. na łaźni glicerynowej do wrzenia, stale energicznie mieszając. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębia się i odsącza wydzielone kryształy produktu na lejku sitowym. Osad przemywa się dokładnie na lejku wodą, a następnie 200 ml tri (6) i suszy.

Wydajność: 119—152 g surowego fanodormu o *tt.* 166—170° (70—85% wyd. teor. w stosunku do estru). Produkt oczyszcza się przez krystalizację z wody lub alkoholu (7).

Uwagi

1. Dwuetyloamina katalizuje reakcję kondensacji ketonu z cyjanooctanem metylu. Można stosować również i inne katalizatory, jak np. octan amonowy, bezwodnik octowy, piperydynę, alkoholan sodu itp. Nie wszystkie katalizatory dają w wyniku reakcji pochodną cykloheksenylową. Niektóre z nich powodują tworzenie się pochodnej cykloheksylidenowej cyjanooctanu metylu.

2. Gdy papierek fenoloftaleinowy przestanie się barwić, ogrzewa się jeszcze 30 min. i oddestylowuje alkohol. W kolbie reakcyjnej wydziela się osad bromku sodowego. Przy użyciu jodku etylu zamiast bromku nie tworzy się osad jodku sodowego.

3. W tym przypadku należy użyć alkoholu metylowego, gdyż w alkoholu etylowym reakcja nie zachodzi.

4. Dwucyjanodwuamid należy przekrystalizować i wysuszyć w temp. 100° w ciągu 8 godz. Do reakcji należy użyć dwucyjanodwuamidu wprost po wyjęciu go z suszarki.

5. Początkowo w kolbie tworzy się osad, który przy ogrzewaniu do wrzenia przechodzi w olej. Po hydrolizie (w 10 godzinie gotowania) powstaje substancja krystaliczna. Pod koniec reakcji (w 11 godzinie) zamyka się dopływ wody do chłodnicy zwrotnej. W ten sposób usuwa się metanol i podnosi *tw.* mieszaniny do temp. ok. 100°.

6. Osad można skłócić w zlewce z tri. Przemywanie ma na celu usunięcie powstałych produktów ubocznych (są one rozpuszczalne) podczas gdy fanodorm nie rozpuszcza się w tri.

7. Fanodorm rozpuszcza się we wrzącej wodzie 1:100, w alkoholu na zimno 1:5, w eterze 1:10. Nasycone wodne roztwory fanodormu mają odczyn kwaśny wobec lakmusu. Czysty produkt ma *tt.* 171—174° (z wody), tworzy on białe kryształki bez zapachu gorzkie w smaku.

Metody otrzymywania

Fanodorm można otrzymać z estru etylowego kwasu etylo-1-cykloheksenylomalonowego przez kondensację z mocznikiem [P. Galimbert, S. Pouzin, Gazz. chim. ital. **72**, 125 (1942)], z etylo-1-cykloheksenylomalononitrylu [A. C. Cope, K. E. Hoyle, J. Am. Chem. Soc. **63**, 733 (1941)]. Ogólnie stosowane sposoby opierają się na kondensacji estru metylowego lub etylowego kwasu etylo-1-cykloheksenylocyjanooctowego z mocznikiem [pat. niem. 1690796; Chem. Abstr. **23**, 483 (1929)], z guanidyną [pat. am. 231150; Chem. Zentr. **1926**, I, 2843] lub z dwucyjanodwuamidem [pat. niem. 442655; Frdl. **15**, 1473; BIOS 1404].

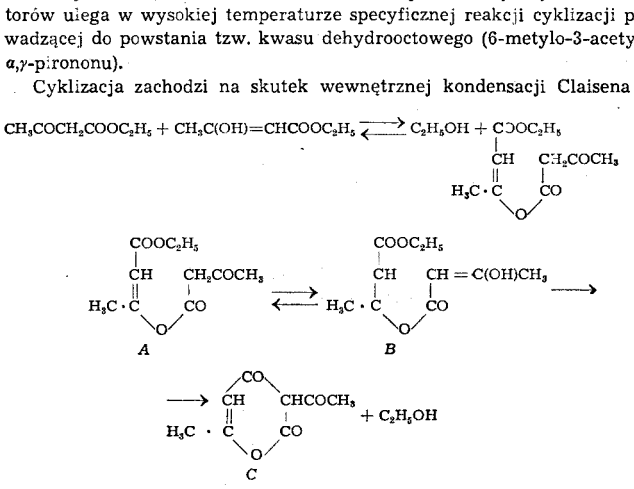
XXXI. REAKCJE CYKLIZACJI ESTRU ACETYLOOCTOWEGO

Opracował J. Cieślak

CYKLIZACJA ACETYLOOCTANU W ŚRODOWISKU ZASADOWYM

Acetylooctan w obecności śladów substancji zasadowych jako katalizatorów ulega w wysokiej temperaturze specyficznej reakcji cyklizacji prowadzącej do powstania tzw. kwasu dehydrooctowego (6-metylo-3-acetylo-α,γ-prononu).

Cyklizacja zachodzi na skutek wewnętrznej kondensacji Claisena



Reakcja ta przebiega wg Arndta [Ber. **69**, 2374 (1936)] w dwóch etapach. Etap pierwszy [I] polega na reakcji odmiany ketonowej estru z odmianą enolową i prowadzi do powstania przejściowego związku *A* z wydzieleniem cząsteczki alkoholu. Reakcja [I] jest odwracalna i zachodzi tylko w wyższych temperaturach (150—200°).

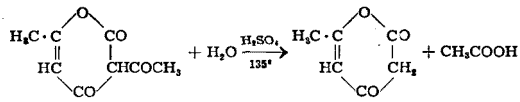
W dalszym etapie [II] odmiana enolowa *B* przejściowego produktu *A* ulega cyklizacji do układu α, γ-prononu *C* z wydzieleniem następnej cząsteczki alkoholu. Reakcja ta jest nieodwracalna. Reakcji cyklizacji ulegają wszystkie β-ketoestry.

Przykład 1. 30 g świeżo przedestylowanego acetylooctanu wprowadza się do kolby kulistej poj. 100 ml i dodaje się 0,03—0,05 g bezw. siarczynu sodowego lub kwaśnego węglanu sodowego. Kolbę zaopatruje się w krótki

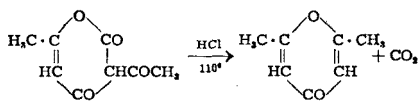
deflegmator połączony z chłodnicą Liebiga. Jako odbieralnika używa się cylindra miarowego poj. 25 ml. Po zmontowaniu aparatury kolbę ogrzewa się aż do łagodnego wrzenia estru. Wydzielający się podczas reakcji alkohol zbiera się w cylindrze miarowym. Ogrzewanie reguluje się w ten sposób, aby w ciągu 5 godz. zebrać ok. 10—12 ml alkoholu. Po oziębieniu brunatnowiśniową skrzepniętą masę rozpuszcza się w gorącym alkoholu etylowym i odstawia do krystalizacji.

Po kilkakrotnej krystalizacji z alkoholu etylowego otrzymuje się 5—8 g czystego kwasu dehydrooctowego o *tt.* 108—110°, w postaci jasnożółtych igieł.

Kwas dehydrooctowy pod wpływem krótkotrwałego ogrzewania ze stęż. kwasem siarkowym ulega reakcji odacetylowania. W ten sposób otrzymuje się 6-metylopironon (lakton kwasu 2,4-dwuketopentanokarboksylowego):



Ogrzewanie kwasu dehydrooctowego ze stęż. kwasem solnym prowadzi do powstania 2,6-dwumetylo-γ-pironu:



Przykład 2. 2 g kwasu dehydrooctowego wsypuje się do szerokiej probówki z trudno topliwego szkła i dodaje się 3,2 ml 90-proc. kwasu siarkowego. Po wymieszaniu termometrem otrzymuje się przezroczysty, wiśniowy roztwór. Probówkę zanurza się w łaźni olejowej ogrzanej do temp. 145—150°. Temperatura cieczy w probówce nie powinna przekraczać 135—138°. Roztwór należy stale mieszać i ogrzewać tak długo (ok. 5—7 min.), aż wlana do zimnej wody kropla roztworu nie tworzy osadu. Podczas ogrzewania wydziela się kwas octowy. Gorący roztwór przelewa się, energicznie mieszając, do 25 ml wody z lodem. Po pewnym czasie wytrąca się krystaliczny osad surowego 6-metylopirononu. Osad po odsączeniu i wysuszeniu wygotowuje się z 50 ml bezw. eteru i po odsączeniu krystalizuje z wody z dodatkiem węgla aktywnego. Po oczyszczeniu otrzymuje się 0,5—1 g bezbarwnych igieł o *tt.* 186—189°.

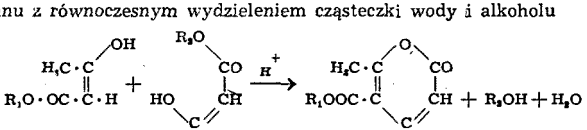
Przykład 3. 2,5 g kwasu dehydrooctowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 0,5—1 godz. z 25 ml stęż. kwasu solnego. Kwas dehydro-

octowy topi się i powoli przechodzi do roztworu. W czasie reakcji można zaobserwować początkowo energiczne, później słabsze wydzielanie się pęcherzyków gazu (CO_2). Po oziębieniu mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się roztworem węglanu sodowego i ekstrahuje eterem. Ekstrakt przemywa się wodą i suszy siarczanem sodowym. Po odparowaniu eteru otrzymuje się 1—1,2 g bezbarwnego krystalicznego osadu surowego 2,6-dwumetylo-γ-pironu. Po krystalizacji z eteru naftowego lub heksanu otrzymuje się ok. 1 g produktu krystalizującego w postaci bezbarwnych lśniących igieł o *tt.* 136—137°. 2,6-Dwumetylo-γ-piron bardzo łatwo sublimuje w temp. 120—130°; po sublimacji produkt ten topi się w temp. 137—138°.

CYKLIZACJA ACETYLOOCTANU W ŚRODOWISKU KWAŚNYM

W temp. 10—50° acetylooctan pod wpływem stęż. kwasu siarkowego ulega reakcji cyklizacji prowadzącej do powstawania pochodnych 4,6-dwumetylo-α-pironu. W ten sposób z acetylooctanu otrzymuje się 5-karboksy-4,6-dwumetylo-α-piron (kwas izodehydrooctowy) obok 5-karboetoksy-4,6-dwumetylo-α-pironu (ester etylowy kwasu izodehydrooctowego).

Reakcja ta polega na kondensacji aldolowej dwóch cząsteczek acetylooctanu z równoczesnym wydzieleniem cząsteczki wody i alkoholu



A

I. $R_{1,2} = C_2H_5$

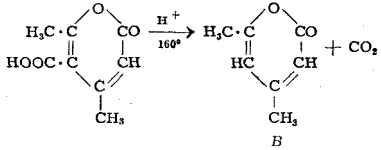
II. $R_1 = H$, $R_2 = C_2H_5$

Powstawanie obok estru kwasu izodehydrooctowego *AI*, wolnego kwasu *AII*, tłumaczy się [R. Richard, J. Am. Chem. Soc. 73, 3531 (1951)] częściową hydrolizą acetylooctanu w środowisku kwaśnym i następnie kondensacją cząsteczki kwasu acetylooctowego z cząsteczką estru, wg podanego schematu gdy $R_1 = H$, $R_2 = C_2H_5$.

Przykład 4. 10 g świeżo przedestylowanego acetylooctanu powoli rozpuszcza się mieszając w 25 ml stęż. kwasu siarkowego. Temperatura cieczy nie powinna przekraczać 30°. Roztwór przechowuje się w zamkniętym naczyniu w ciągu 10—14 dni w temp. 25—30°, potem przelewa się mieszaninę reakcyjną do rozdzielacza zawierającego 100 ml wody z lodem. Silnie kwaśny roztwór ekstrahuje się eterem, eter przemywa kilkakrotnie wodą i ekstrahuje nasyconym roztworem węglanu sodowego lub potaso-

wego. Warstwę wodną zawierającą sól kwasu izodehydrooctowego przemywa się czystym eterem i zakwasza 10-proc. kwasem solnym. Wytrącony surowy kwas izodehydrooctowy odsącza się i krystalizuje z wrzącej wody. Otrzymuje się 1,5—2 g krystalicznego produktu o *tt.* 154—155°. Warstwę eterową przemywa się wodą, suszy siarczanem sodowym i po oddestylowaniu eteru otrzymuje się 1,5—2 g estru etylowego kwasu izodehydrooctowego w postaci lekkiego żółtego oleju, który krzepnie tworząc żółtawą krystaliczną masę o *tt.* 17—18°.

Kwas izodehydrooctowy ogrzewany powyżej temperatury topnienia lub powyżej 160° w stęż. kwasie siarkowym ulega łatwo dekarboksylacji. W ten sposób z kwasu izodehydrooctowego można otrzymać wolny 4,6-dwumetylo-α-piron *B*



B

Przykład 5. 2 g kwasu izodehydrooctowego rozpuszcza się w probówce z trudno topliwego szkla w 3,2 ml stęż. kwasu siarkowego. Probówkę zanurza się w łaźni olejowej ogrzanej do temp. 170—180°. Temperatura cieczy w probówce nie powinna przekraczać 160—170°. W czasie ogrzewania roztwór należy energicznie mieszać. Roztwór ogrzewa się tak długo (ok. 10—15 min.), aż przestaną wydzielać się pęcherzyki dwutlenku węgla. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się 5—10 ml wody z lodem, ekstrahuje 100 ml eteru w ośmiu kolejnych porcjach biorąc po 10—15 ml eteru. Ekstrakty eterowe zbiera się razem, przemywa kilkakrotnie małymi porcjami wody i suszy chlorkiem wapniowym. Po oddestylowaniu eteru otrzymuje się 1—1,2 g białego, surowego 4,6-dwumetylo-α-pironu zanieczyszczonego niezmienionym kwasem dehydrooctowym.

Surowy produkt wyciśnięty na porowatej płytce porcelanowej krystalizuje się z eteru naftowego (*tw.* 30—50°). Temperatura topnienia czystego 4,6-dwumetylo-α-pironu wynosi 51—52°.

XXXII. REAKCJA GRIGNARDA

Opracował J. Woliński

Magnez reaguje w roztworze suchego eteru z wieloma halogenkami alkilowymi i arylowymi dając połączenia magnezoorganiczne typu R—Mg—X, które przyłączają się łatwo do związków nienasyconych, w szczególności do wiązań wielokrotnych pomiędzy węglem a heteroatomem.

Podstawowym warunkiem pomyślnego wyniku reakcji Grignarda jest odpowiednio dokładne przygotowanie odczynników a przede wszystkim bezwodne środowisko reakcji. Nawet ślady wilgoci rozkładają związek magnezoorganiczny na węglowodór i zasadowy halogenek magnezu:

$$RMgX + HOH \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

Podobnie jak woda działają wszystkie związki zawierające tzw. czynny wodór w cząsteczce, np.: alkohole, aminy pierwszo- i drugorzędowe, kwasy i tp.

HALOGENKI ORGANICZNE W ZASTOSOWANIU DO REAKCJI GRIGNARDA

W celu usunięcia zanieczyszczeń zawierających czynny wodór, a przede wszystkim śladów wody, kwasów i alkoholi, halogenek przemywa się parokrotnie wodą, suszy chlorkiem wapniowym i destyluje bezpośrednio przed rozpoczęciem reakcji.

Łatwość reagowania halogenków organicznych maleje w szeregu od jodu do chloru RJ > RBr > RCl.

Użycie jodków prowadzi jednak do gorszej wydajności niż użycie odpowiednich bromków lub chlorków. Powodem tego jest reakcja uboczna prowadząca do węglowodorów, a przebiegająca najszybciej z jodkami:

$$RMgJ + RJ \longrightarrow MgJ_2 + R_2$$

Szczególnie łatwo reagują w ten sposób wyższe jodki alifatyczne, zwłaszcza jodki drugo- i trzeciorzędowe. Jodku metylu używa się zwykle dlatego do reakcji Grignarda, gdyż jest on ciekły w przeciwieństwie do chlorku i bromku metylu. Poza tym stosuje się zwykle bromopochodne.

Bromki alifatyczne reagują z magnezem gwałtownie, aromatyczne — wolniej, lecz również łatwo, wyjątek stanowi α-bromonaftalen reagujący dość trudno z magnezem.

Chlorki alkilowe reagują na ogół trudno, zaaktywowanie magnezu niewielką ilością jodu lub użycie drobnych wiórków magnezowych ułatwia reakcję, która przebiega wtedy prawie tak szybko jak z odpowiednim

bromkiem. Najłatwiej reagują chlorek benzylu i allilu. Chlorowcopochodne aromatyczne ze względu na małą szybkość reakcji bardzo rzadko używane są w laboratorium.

Wydajności związków magnezoorganicznych są zwykle rzędu 80—99%, wyjątek stanowią niektóre drugo- i trzeciorzędowe chlorowcopochodne, np. trzeciorzędowy bromek butylu reaguje dając wydajność 25%, drugorzędowy bromek amylu — 25% [G. O. Johnson, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1943 (1932)]. Zjawisko to spowodowane jest ubocznymi reakcjami prowadzącymi do powstawania węglowodorów nienasyconych [W. Czelincew, Ż. prikł. chim. **36**, 549 (1903)].

Dwuchlorowcopochodne reagują również z magnezem tworząc w wielu przypadkach pochodne typu $XMg(CH_2)nMgX$, jak np. jodek metylenu i bromek metylenu [G. Emschwiller, Compt. rend. **183**, 665 (1926)]. 1,2-Dwubromoetan [A. Thissier V. Grignard, Compt. rend. **132**, 835 (1901)], oraz 1,3-dwubromopropan [N. Zielinskij, Ber. **40**, 3049 (1907)] dają podczas tej reakcji tylko odpowiednie węglowodory nienasycone. Wyższe homologi, począwszy od 1,4-dwubromobutanu reagują z magnezem wytwarzając odpowiednie pochodne dwumagnezowe. W szeregu aromatycznym połączenia takie dają się otrzymać tylko z dwujodopochodnych [G. Brukat, V. Thomas, Compt. rend. **183**, 297 (1926); M. Gomberg, Ber. **39**, 3274 (1906), K. Ziegler, P. Tiemann, Ber. **55**, 3411 (1922)]. Wyjątek stanowi 3,4-dwubromotoluen, w którym obydwa atomy bromu reagują w sposób normalny [J. S. Załkind, S. Kiriłłowa, Ż. prikł. chim. **63**, 193 (1931)].

W celu zwiększenia reaktywności aromatycznych pochodnych dwuchlorowcowych Grignard [Compt. rend. **198**, 625 (1934)] oraz H. Clement [Compt. rend **198**, 665 (1934)] zastosowali tzw. reakcję współkierującą, która polega na tym, że do roztworu oprócz dwuchlorowcopochodnej aromatycznej dodaje się pewną ilość energicznie działającego halogenku alkilowego, np. bromku etylu. Pomocniczy odczynnik ułatwia reakcję na skutek powstawania przejściowych łatwo rozpuszczalnych kompleksów. W ten sposób w obecności bromku etylowego otrzymuje się z p-dwubromobenzenu dwubromek p-fenylenodwumagnezowy (V. Grignard l. c.).

Specjalny sposób otrzymywania pochodnych magnezoorganicznych polega na współdziałaniu halogenków alkilomagnezowych z węglowodorami i układami heterocyklicznymi, zawierającymi szczególnie ruchliwy wodór w cząsteczce, jak np. acetylen, inden, fluoren, cyklopentadien, pirol, indol, karbazol i wiele ich pochodnych. Sposób ten stosuje się najczęściej do otrzymywania związków magnezoorganicznych z acetylenu [A. Josicz, Bull. soc. chim. (3) **30**, 210 (1903)].

$$2C_2H_5MgBr + HC{\equiv}CH \longrightarrow 2C_2H_6 + BrMgC{\equiv}CMgBr$$

$$C_6H_4MgBr + HC{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_6 + HC{\equiv}CMgBr$$

[B. Oddo, Chem. Zentr. **1904**, II, 943; V. Grignard, L. Lapayre, Compt. rend. **187**. 517 (1928)]. W odróżnieniu od reakcji z halogenkami alkilomagnezowymi acetylen reaguje tylko z jedną cząsteczką bromku fenylomagnezowego.

ROZPUSZCZALNIKI UŻYWANE DO REAKCJI GRIGNARDA

Najlepszymi rozpuszczalnikami do reakcji Grignarda są etery, ponieważ tworzą z produktem reakcji dobrze rozpuszczalne związki kompleksowe. Oprócz eteru etylowego używa się eteru propylowego, izopropylowego, butylowego, amylowego, izoamylowego i anizolu [C. S. Marvel, A. T. Blomquist, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2810 (1928)]. Użycie wyższych eterów jest wtedy wskazane, gdy reakcję trzeba prowadzić w wyższej temperaturze. Zdarza się, że wytwarzany związek magnezoorganiczny jest nierozpuszczalny w eterze, wtedy dodaje się innych rozpuszczalników, jak np. benzenu, toluenu lub ksylenu. W celu podniesienia temperatury reakcji pierwszy jej etap można przeprowadzić w eterze etylowym, następnie oddestylować eter i dodać innego rozpuszczalnika [Ch. D. Hurd, H. E. Winberg, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2085 (1942)].

Rozpuszczalnikiem używanym najczęściej do reakcji Grignarda jest starannie wysuszony eter etylowy. Przechowywać go należy w butelkach z ciemnego szkła nad sodem, którego powierzchnia powinna być błyszcząca, co świadczy o suchości rozpuszczalnika. Do reakcji Grignarda używa się 0,5—1 l rozpuszczalnika na 1 mol halogenku RX.

MAGNEZ DO REAKCJI GRIGNARDA

W przypadku łatwo reagujących bromków i jodków alkilowych używa się magnezu w postaci dość grubych wiórków, tzw. „wiórków do Grignarda". Do trudniej reagujących substancji stosuje się drobne opiłki lub nawet proszek. W wyjątkowych przypadkach magnez zastępuje się glinem lub stopem magnez-glin „elektron" [V. Grignard, R. J. Jenkins, Bull. soc. chim. [4] **37**, 1376 (1925); J. A. Fürstenhoff, Chem. Zentr. **1904**, I, 785)].

Magnez należy wysuszyć w temp. 60—80° w ciągu 30 min, następnie — w eksykatorze próżniowym i przechowywać w szczelnie zamkniętych szklanych słoikach.

W przypadku trudno reagujących halogenków magnez należy zaktywować przed rozpoczęciem reakcji. Obliczoną ilość magnezu i parę kryształków jodu wrzuca się do kolby, w której reakcja ma być wykonana. Kolbę ogrzewa się bezpośrednio małym płomieniem tak długo, aż wnętrze jej wypełni się parami jodu. Wówczas przerywa się ogrzewanie i po ostygnięciu dodaje się resztę składników reakcji [H. Gilman, R. H. Kirby, Rec. trav. chim. **54**, 577 (1935)]. Aktywowanie magnezu można wykonać

również w inny sposób, tj. przez zapoczątkowanie reakcji za pomocą łatwo reagującego halogenku, np. bromku etylu. Tak zaczętą reakcję przerywa się przez ochłodzenie, następnie roztwór wylewa się z kolby, a magnez przemywa suchym eterem i natychmiast rozpoczyna właściwą reakcję.

WYKONANIE REAKCJI

Reakcję Grignarda przeprowadza się w kolbie zaopatrzonej w dobrze działającą chłodnicę zwrotną i wkraplacz. Pracując z dużymi ilościami stosuje się mieszanie mechaniczne. Chłodnicę i wkraplacz zaopatruje się w rurki z chlorkiem wapniowym.

Nie należy stosować miękkich korków gumowych, które pęcznieją od eteru i mogą utrudniać pracę. Korków ani żadnych połączeń nie wolno smarować gliceryną.

Ze względu na możliwość gwałtownej reakcji pojemność naczynia musi być stosunkowo duża (na 1 mol RX kolba 1,5—2 litrowa). Kolbę umieszcza się zwykle w obszernej łaźni wodnej, służącej do chłodzenia w razie zbyt gwałtownej egzotermicznej reakcji. Gdy reakcja nie zaczyna się samorzutnie, łaźnię należy wykorzystać do ogrzania substratów.

Na 1 mol halogenku alkilowego lub arylowego używa się zwykle 1 gramoatom magnezu. W pewnych przypadkach jednak, gdy reakcji głównej towarzyszą reakcje uboczne, stosuje się 10—15-proc. nadmiar magnezu.

Magnez zalewa się w kolbie odpowiednią ilością suchego eteru, z wkraplacza dodaje się 1/20—1/10 część przeznaczonego do reakcji eterowego roztworu halogenku i czeka się na rozpoczęcie reakcji. Jeżeli w ciągu kilku minut reakcja nie rozpocznie się, to kolbę podgrzewa się lekko dłonią lub na ciepłej łaźni. W przypadku trudno reagujących substancji do kolby wrzuca się parę kryształków (0,1—0,2 g) jodu. Jeżeli reakcja nie rozpoczyna się pomimo ogrzania i dodania jodu, to jedynym ratunkiem jest przygotowanie odczynnika Grignarda (np. z bromku etylu) w oddzielnym naczyniu i wprowadzenie otrzymanego roztworu do kolby, w której chcemy wykonać właściwą reakcję. Wprowadzony odczynnik Grignarda usuwa ślady czynnego wodoru i w ten sposób umożliwia zapoczątkowanie reakcji.

Początek reakcji rozpoznaje się po ogrzaniu się eteru, zaniku barwy jodu i zmętnieniu roztworu.

Po rozpoczęciu się reakcji roztwór eterowy halogenku wkrapla się w takim tempie, aby eter łagodnie wrzał. Należy wystrzegać się wprowadzania jednorazowo zbyt dużych ilości odczynnika, gdyż może nastąpić gwałtowna reakcja, której nie można opanować. Lepszą wydajność zapewnia powolne wkraplanie halogenku, ilustruje to załączone zestawienie [H. Gilman, E. A. Zoellner, J. B. Dickey, J. Am. Chem. Soc. 57, 1061 (1935)]:

$n\text{-}C_4H_9MgCl$

czas w minutach	5	10	20	30	40
wydajność w %	20,0	37,9	65,8	78,8	84,0

C_6H_5MgBr

czas w minutach	1,50	2,25	3,00	3,75	4,50	5,25
wydajność w %	33,0	43,9	55,7	63,2	71,8	75,3

Po wkropleniu całkowitej ilości roztworu halogenku wrzenie powoli ustaje, wtedy zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 0,5—2 godz., przy czym prawie całkowita ilość magnezu powinna się rozpuścić. Eterowy roztwór związku magnezoorganicznego jest zwykle mętny, szary lub brunatnawy. W ciemności i bez dostępu powietrza roztwór taki można przechowywać w ciągu wielu miesięcy [H. Gilman, C. Meyers, J. Ind. Eng. Chem. **15**, 61 (1922)]; jednak dogodniej jest i korzystniej przerabiać go natychmiast.

Następnie do ochłodzonego roztworu wkrapla się powoli roztwór eterowy, benzenowy lub toluenowy drugiego składnika. Gdy potrzebny jest niedomiar związku magnezoorganicznego, kolejność mieszania odczynników jest odwrotna, tzn. do roztworu drugiego składnika wkrapla się roztwór odczynnika Grignarda.

Reakcję prowadzi się w różnych temperaturach w zależności od jej specyficznego przebiegu. Mieszaninę najczęściej chłodzi się lub utrzymuje się ją w temperaturze pokojowej. Gdy reakcja wymaga ogrzewania, eter można zastąpić rozpuszczalnikiem wyżej wrzącym lub ogrzewać suchą pozostałość po odpędzeniu eteru [W. Schlenk, Ber. **64**, 739 (1931); P. Szorygin, Ber. **64**, 2588 (1931)].

Hydrolizę produktu reakcji przeprowadza się wodą zakwaszoną kwasem solnym, siarkowym lub octowym, dodając ją ostrożnie i jednocześnie chłodząc kolbę. Ilość kwasu oblicza się w stosunku do użytej ilości magnezu. Stężenie kwasu wynosi najczęściej 10—15%.

Często produkt reakcji rozkłada się za pomocą roztworu, a nawet suchym chlorkiem amonowym [J. Houben, Ber. **38**, 3017 (1905)].

Utworzone po hydrolizie dwie warstwy rozdziela się, warstwę wodną jeżeli jest to potrzebne, ekstrahuje się eterem; eter po osuszeniu oddestylowuje się, a pozostałą substancję oczyszcza przez destylację lub krystalizację.

NAJWAŻNIEJSZE ZASTOSOWANIE REAKCJI GRIGNARDA

Otrzymywanie węglowodorów. Związki magnezoorganiczne reagują gwałtownie z substancjami, zawierającymi czynny wodór dając węglowodory:

$$R—Mg—X + H_2O \longrightarrow R—H + X—Mg—OH$$

$$R—Mg—X + NH_3 \longrightarrow R—H + X—Mg—NH_2$$

$$2\,R—Mg—X + NH_4Cl \longrightarrow 2\,R—H + X—Mg—Cl + X—Mg—NH_2$$

$$R—Mg—X + HCl \longrightarrow R—H + X—Mg—Cl$$

W analogiczny sposób reagują alkohole, fenole, oksymy, aminy pierwszo- i drugorzędowe, amidy itp.

Na tej własności związków Grignarda oparta jest metoda oznaczania ilościowego czynnego wodoru Cerewitinowa i Czugajewa [L. Czugajew, Ber. **35**, 3912 (1902); Ber. **40**, 2023 (1907); Ber. **41**, 2233 (1908); K. Ziegler, F. Dersch, Ber. **62**, 1833 (1929)].

Oznaczenie polega na tym, że na badaną substancję działa się w roztworze eteru amylowego jodkiem metylomagnezowym i mierzy objętość wydzielonego metanu:

$$CH_3MgJ + R—H\ (\text{czynny}) \longrightarrow CH_4 + R—MgJ$$

Do węglowodorów prowadzi też reakcja związków magnezoorganicznych z chlorowcopochodnymi:

$$R—MgX + R_1X \longrightarrow R—R_1 + MgX_2$$

Wymaga ona zwykle temp. 60—100°, w przypadku pochodnych alifatycznych wydajności są na ogół bardzo małe [E. Späth, Monatsch **34**, 1965 (1913); H. Gilman, N. J. Beaber, J. Am. Chem. Soc. **45**, 839 (1923); A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1578 (1934); A. Kerrmann, Bull. soc. chim. [4] **39**, 988 (1926); G. Richard, Bull. soc. chim. [4] **49**, 1368 (1931)].

Arylowane alkohole trzeciorzędowe z nadmiarem odczynnika Grignarda dają węglowodory nienasycone, np.:

$$(C_6H_5)_2C(OH)—C_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH—CH_3 + H_2O$$

W każdej reakcji Grignarda tworzą się ubocznie węglowodory typu R—H oraz R—R.

Otrzymywanie alkoholi. Alkohole otrzymuje się przez działanie związkiem karbonylowym na odczynnik Grignarda.

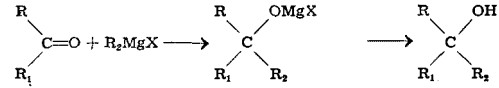
Reakcje przebiegają wyjątkowo łatwo i prowadzą do alkoholanów chlorowcomagnezowych, które hydrolizują pod wpływem wody:

$$R—OMgX + H_2O \longrightarrow XMgOH + ROH$$

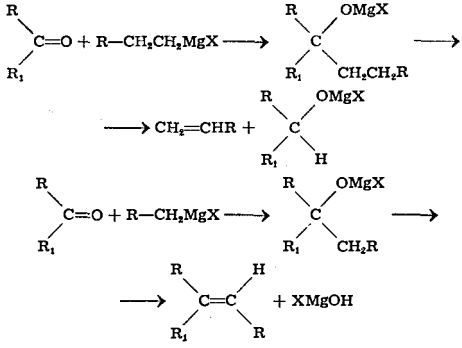
Metodę tę stosuje się najczęściej do otrzymywania alkoholi trzeciorzędowych. Należy pamiętać o stosunkowo dobrej rozpuszczalności alkoholi w wodzie a — co za tym idzie — o konieczności ekstrahowania warstwy wodnej po hydrolizie.

Alkohole trzeciorzędowe można otrzymać w różny sposób.

Z ketonów



ubocznie powstają jednak węglowodory, np.

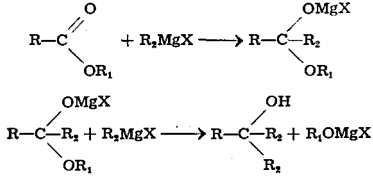


i dalej

$$XMgOH + RCH_2MgX \longrightarrow XMgOMgX + R{-}CH_3$$

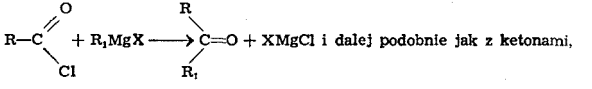
[P. Sabatier, Compt. rend. **141**, 298 (1905); J. Meisenheimer, Ann. **442**, 180 (1925); W. Dilthey, I. Thewalt, O. Trösken, Ber. **67**, 1959 (1934)].

Z estrów, przy czym reakcja przebiega w dwóch etapach

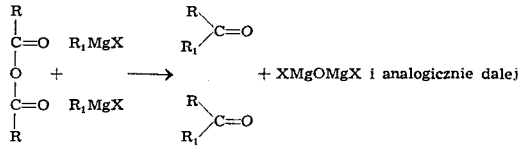


[V. Grignard, Comp. rend. **132**, 336, 683 (1901)].

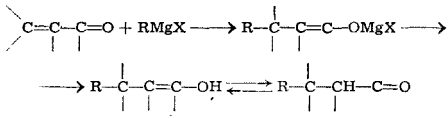
Z chlorków kwasowych



Z bezwodników kwasowych



Estry kwasów nienasyconych zachowują się normalnie w reakcjach Grignarda, jeżeli wiązanie wielokrotne nie sąsiaduje bezpośrednio z grupą karboksylową. Analogiczne zastrzeżenie odnosi się również do innych związków reagujących z odczynnikiem Grignarda. W przypadku sprzężonego układu wiązań podwójnych $\diagdown C{=}C{-}C{=}O$ związek magnezoorganiczny ulega przyłączeniu w pozycji 1,4:

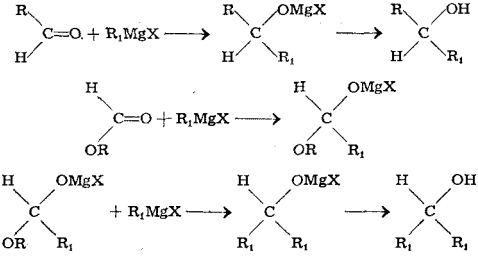


W wyniku tej reakcji powstaje związek nasycony, który może reagować dalej [E. P. Kohler, J. Am. Chem. Soc. **38**, 511 (1907)].

W chlorowcoketonach, estrach chlorowcokwasów itp. reaguje przede wszystkim ugrupowanie karbonylowe C=O [E. Süsskind, Ber. **39**, 225 (1906), M. Gomberg, D. van Slike, J. Am. Chem. Soc. **33**, 531 (1911)].

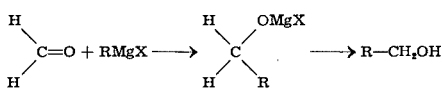
Estry kwasu chloromrówkowego reagują jednak przeciwnie [A. Mazurewicz, Ż. fiz. chim. obszcz. **42**, 1582 (1910)] dając estry kwasów karboksylowych.

Alkohole drugorzędowe otrzymuje się analogicznie do alkoholi trzeciorzędowych z aldehydów lub estrów kwasu mrówkowego:



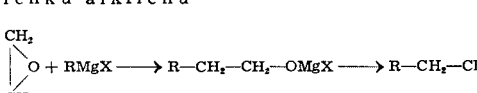
Alkohole pierwszorzędowe otrzymuje się z różnych substratów:

Z aldehydu mrówkowego



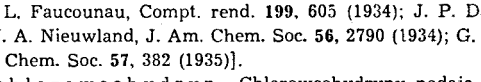
Polimery aldehydu mrówkowego (np. trójoksymetylen) reagują bardzo powoli, nieodzowne jest więc dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika w celu podwyższenia temperatury reakcji i spowodowania depolimeryzacji [V. Grignard, Compt. rend. **134**, 107 (1902); C. S. Marvel, A. T. Blomquist, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2810 (1928)]. Użycie gazowego aldehydu mrówkowego bardzo ułatwia prowadzenie reakcji [G. Grüttner, E. Krause, Ber. **49**, 2674 (1916); E. Krause, Ber. **54**, 1466 (1921); K. Ziegler, Ber. **54**, 737 (1921)].

Z tlenku alkilenu



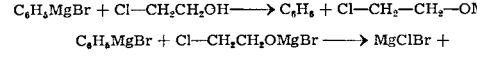
Reakcja ta przebiega wyjątkowo łatwo [E. Blaise, Compt. rend. **134**, 551 (1902), L. Faucounau, Compt. rend. **199**, 605 (1934); J. P. Danehy, R. R. Vogt, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2790 (1934); G. B. Bachman, J. Am. Chem. Soc. **57**, 382 (1935)].

Z chlorowcohydryn. Chlorowcohydryny nadają się szczególnie do otrzymywania aromatycznych alkoholi pierwszorzędowych. Reakcja przebiega w dwóch etapach:



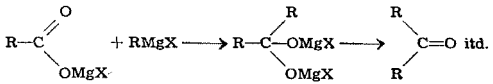
[V. Grignard, Ann. Chim. [8] **10**, 27 (1907)].

Otrzymywanie kwasów karboksylowych. Kwasy karboksylowe otrzymuje się przepuszczając strumień suchego dwutlenku węgla przez eterowy roztwór związku magnezoorganicznego [J. Schmidlin, Ber. **39**, 634 (1906)]:



Dwutlenek węgla należy starannie osuszyć przepuszczając go przez warstwę chlorku wapniowego, a następnie przez warstwę pięciotlenku fosforu. Strumień dwutlenku węgla nie powinien przepływać zbyt powoli,

gdyż możliwa jest reakcja uboczna prowadząca do powstania ketonów i alkoholi trzeciorzędowych:



Wysycanie dwutlenkiem węgla należy prowadzić w temp. od —10 do 0°, gdyż reakcja z dwutlenkiem węgla jest egzotermiczna, co może spowodować odparowanie eteru.

Estry kwasów można otrzymać z estrów kwasu chloromrówkowego [A. Mazurewicz l. c.]:

$$R{-}MgX + Cl{-}COOR \longrightarrow MgXCl + R{-}COOR$$

Otrzymywanie innych kwasów. Siarczek węgla, tlenosiarczek węgla i dwutlenek siarki reagują ze związkami magnezoorganicznymi analogicznie do dwutlenku węgla. W ten sposób otrzymuje się dwutiokwasy R-CS-SH, tiokwasy R-CO-SH i kwasy sulfinowe R-SOOH [J. Houben, Ber. **35**, 3695 (1902); Ber. **39**, 3503 (1906); A. Rosenheim, L. Singer, Ber. **37**, 2152 (1904), J. v. Braun, K. Weissbach, Ber. **63**, 2838 (1930)].

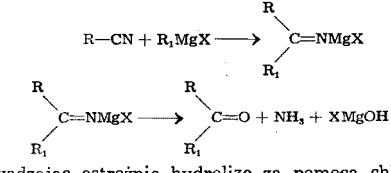
Otrzymywanie nitryli. Działając chlorkiem cyjanu lub cyjanem na związki magnezoorganiczne łatwo otrzymuje się nitryle:

$$RMgX + Cl{-}CN \longrightarrow RCN + ClMgX$$

$$RMgX + CN{-}CN \longrightarrow RCN + CN{-}MgX$$

W ten sposób reagują jednak tylko związki magnezoorganiczne zawierające pierwszorzędowy rodnik alkilowy lub arylowy [V. Grignard, Compt. rend. **152**, 388, (1911) Bull. soc. chim. [4] **39**, 1589 (1911); J. Stas, Bull. soc. chim. Belg. **35**, 188, 379 (1926)].

Otrzymywanie ketonów z nitryli. Reakcja przebiega w dwóch etapach:



Przeprowadzając ostrożnie hydrolizę za pomocą chlorku amonowego można wyodrębnić produkt przejściowy, tj. ketoiminę $R{=}C{=}NH$ (z R_1 pod C)

[E. Blaise, Compt. rend. **132**, 39 (1901); Compt. rend **133**, 1217 (1901) Ch. Moureau, G. Mignonac, Compt rend. **156**, 1801 (1913)].

Otrzymywanie aldehydów. Aldehydy otrzymuje się działając na związki magnezoorganiczne estrami kwasu ortomrówkowego. W pierwszym etapie reakcji powstają acetale, które hydrolizują w środowisku kwaśnym na aldehydy. Wytworzone acetale mogą reagować dalej z wytworzeniem eterów.

$$HC(OC_2H_5)_3 + RMgX \longrightarrow R{-}CH(OC_2H_5)_2 + MgOC_2H_5$$
$$R{-}CH(OC_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow R{-}CHO + 2\,C_2H_5OH$$

Aldehydy można otrzymać także za pomocą pochodnych formamidu, np.:

$$HCO{-}N(CH_3)_2 + RMgX \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle N(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}}{-}OMgX \longrightarrow R{-}CHO + (CH_3)_2NH + XMgOH$$

245. METYLOETYLOFENYLOKARBINOL

Opracował St. Prebendowski

$$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$$

$$C_2H_5MgBr + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle C_2H_5\quad CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_5\quad OMgBr}{C}}$$

$$\underset{\displaystyle C_2H_5\quad CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_5\quad OMgBr}{C}} + H_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle C_2H_5\quad CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_5\quad OH}{C}} + Mg(OH)Br$$

Odczynniki		Aparatura	
Magnez	2,5 g	Kolba kulista	250 ml
Bromek etylu (patrz **140**)	10,9 g	Nasadka dwudrożna	
Acetofenon (patrz **66** i **67**)	9,0 g	Wkraplacz	100 ml
Eter bezw.	55 ml	Chłodnica zwrotna 5-kulkowa	
Kwas siarkowy, 20-proc.	75 ml	Rurka z $CaCl_2$	
Eter	60 ml	Łaźnia wodna	
Węglan sodowy, 10-proc.	20 ml	Rozdzielacz	250 ml
Siarczan sodowy bezw.	5,0 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Lód		Wkraplacz	
Sól		Kolby stożkowe	

W kolbie kulistej poj. 250 ml, połączonej nasadką dwudrożną z wkraplaczem poj. 100 ml i 5-kulkową chłodnicą zwrotną z rurką z $CaCl_2$, umieszcza się 2,5 g (0,10 mola) magnezu, 20 ml bezw. eteru i kryształek jodu. Do kolby wkrapla się roztwór 10,9 g (0,10 mola) bromku etylu (*1*) w 30 ml bezw. eteru z szybkością ok. 0,5 kropli na sek. Wkrótce rozpoczyna się reakcja i eter zaczyna wrzeć. Tempo wkraplania reguluje się tak, aby wrzenie eteru było żywe, ale nie gwałtowne. Częste wstrząsanie kolby ułatwia reakcję. Wkraplanie trwa ok. 25 min. (*2*). Po wkropleniu całego

bromku mieszanina reaguje samorzutnie jeszcze przez kilka minut. Gdy samorzutna reakcja ustanie, mieszaninę ogrzewa się jeszcze przez 0,5 godz. na łaźni wodnej do wrzenia, od czasu do czasu wstrząsając. Po tym okresie czasu powinna pozostać tylko minimalna ilość magnezu odpowiadająca użytemu nadmiarowi (*3*).

Otrzymany roztwór Grignarda oziębia się mieszaniną lodu z solą i wkrapla się, ciągle wstrząsając, 9,0 g (0,075 mola) acetofenonu (*4*), początkowo bardzo wolno, później coraz szybciej; wpadające krople reagują z sykiem i wywołują wydzielanie się białego osadu; stopniowo cała zawartość kolby przechodzi w gęstą, szarobiałą papkę. Wkraplacz przemywa się 5 ml bezw. eteru. Wkraplanie acetofenonu trwa ok. 15 min. (*5*). Kolbę pozostawia się przez 0,5 godz. w mieszaninie oziębiającej, po czym wrzuca się garść drobnego opłukanego lodu. Następnie stale chłodząc wkrapla się — początkowo powoli, później dość szybko — 75 ml 20-proc. kwasu siarkowego; eter nie powinien przy tym wrzeć. Zawartość kolby stopniowo upłynnia się i wytwarzają się dwie prawie bezbarwne warstwy; miesza się je łopatką aż do rozpuszczenia resztek osadu i przelewa do rozdzielacza, w którym oddziela się warstwę górną, po czym wykłóca się dolną warstwę trzykrotnie z 20 ml eteru. Połączone wyciągi eterowe wykłóca się z 10 ml wody, po tym dwukrotnie z 10 ml 10-proc. węglanu sodowego, w końcu suszy się 5 g bezw. siarczanu sodowego (*6*).

Po odsączeniu od siarczanu sodowego eter oddestylowuje się, a pozostały pomarańczowawy olej frakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Temperatura wrzenia frakcji głównej 93—94.5°.

Wydajność: 8 g (70% wyd. teor. w stosunku do acetofenonu).

Produkt ten jest bezbarwnym, silnie załamującym światło olejem o słabym, miłym zapachu.

Uwagi

1. Bromek etylu osuszony chlorkiem wapniowym i świeżo przedestylowany w *tw.* 37—38°.

2. Przepis odnosi się do pyłu magnezowego. W razie użycia grubszych wiórków można obejść się bez wkraplania, wprowadzając od razu cały bromek i eter do kolby i chłodząc w razie potrzeby zimną wodą (por. przepis na etylodwufenylokarbinol).

3. Pozostanie większej ilości nierozpuszczonego magnezu świadczy o częściowym ulotnieniu się bromku etylu na skutek zbyt gwałtownego wrzenia, albo o niedostatecznym oczyszczeniu lub osuszeniu odczynników. W tym przypadku rozpoczęcie samorzutnej reakcji zwykle opóźnia się, a na ściankach kolby pojawia się biały nalot.

4. Acetofenon powinien być bezbarwny i stały w temperaturze pokojowej (*tt.* 20°). W przeciwnym razie należy go przedestylować pod zmniej-

szonym ciśnieniem (*tw.* 84—86°$_{12}$). Stały acetofenon przed wlaniem do wkraplacza topi się przez bardzo słabe ogrzanie substancji.

5. Należy utrzymymać niską temperaturę mieszaniny reagującej w czasie wkraplania, ponieważ w razie wrzenia eteru może nastąpić odwodnienie karbinolu na 2-fenylobuten-2.

6. Wszystkie czynności aż do suszenia siarczanem sodowym należy wykonać bez przerwy, na co potrzeba ok. 3 godz.

Metody otrzymywania

Metyloetylofenylokarbinol otrzymuje się w syntezie Grignarda z acetofenonu przez działanie bromku etylomagnezowego [M. Tiffeneau, Ann. chim. [8] **10** 362 (1907); I. Inglis, J. Chem. Soc **99**, 538 (1911); Glattfeld Wertheim, J. Am. Chem. Soc **43**, 2682 (1921); T. E. Zaleskaja, Ż. obszcz. chim. **17**, 489 (1947)] lub jodku etylomagnezowego [A. Klages, Ber **35**, 3506 (1902)], albo z metyloetyloketonu i bromku fenylomagnezowego [H. Wienhaus, W. Treibs, Ber. **56**, 1648 (1923)].

246. ETYLODWUFENYLOKARBINOL

Opracował St. Prebendowski

$$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$$

$$C_2H_5MgBr + (C_6H_5)_2CO \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OMgBr)C_2H_5$$

$$(C_6H_5)_2C(OMgBr)C_2H_5 + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_2H_5 + Mg(OH)Br$$

Odczynniki		Aparatura	
Bromek etylu (patrz **140**)	10,9 g	Kolba kulista	250 ml
Magnez	2,5 g	Nasadka dwudrożna	
Benzofenon (patrz **68** i **69**)	18,2 g	Wkraplacz	100 ml
Eter bezw.	80 ml	Chłodnica zwrotna 5-kulkowa	
Kwas siarkowy 20-proc.	75 ml	Rurka z $CaCl_2$	
Eter	100 ml	Łaźnia wodna	
Węglan sodowy, roztwór 10-proc.	20 ml	Rozdzielacz	250 ml
Eter naftowy (*tw.* 35—50°)	5 ml	Zestaw do destylacji eteru z wkraplaczem	
Alkohol	25 ml	Lejek sitowy mały	
Lód		Kolbka ssawkowa	
Sól		Kolby stożkowe	
Węgiel aktywny		Talerz porowaty	

Na łaźni wodnej umieszcza się kolbę kulistą poj. 250 ml, zaopatrzoną w nasadkę dwudrożną, w górnym otworze nasadki tkwi wkraplacz poj. 100 ml, w bocznym — chłodnica zwrotna zamknięta rurką z $CaCl_2$. W kolbie umieszcza się 2,5 g (0,10 mola) wiórków magnezowych i wlewa przez wkraplacz roztwór 10,9 g (0,10 mola) bromku etylu (*1*) w 30 ml bezw. eteru z kryształkiem jodu. W ciągu paru minut rozpoczyna się samorzutna

reakcja (*2*). Jeżeli eter wrze zbyt gwałtownie, należy chłodzić kolbę zimną wodą. Gdy po ok. 20 min. ustanie samorzutna reakcja, ogrzewa się kolbę na łaźni do wrzenia w ciągu 45 min., po czym powinna pozostać tylko niewielka ilość magnezu.

Kolbę z roztworem Grignarda ziębi się mieszaniną lodu z solą i wstrząsając wkrapla się w ciągu 45 min. roztwór 18,2 g (0,10 mola) benzofenonu (*3*) w 45 ml bezw. eteru i przemywa rozdzielacz 5 ml rozpuszczalnika (*4*). Wytrąca się biały osad, który pozostawiony jeszcze na przeciąg 0,5 godz. w mieszaninie oziębiającej tworzy pod eterem oddzielną warstwę. Wówczas wrzuca się do kolby ok. 10 g opłukanego lodu i ciągle chłodząc wkrapla się w ciągu 5—10 min. 75 ml 20-proc. kwasu siarkowego. Następnie miesza się łopatką do całkowitego rozpuszczenia się osadu i oddziela się w rozdzielaczu warstwę eterową a warstwę wodną wytrząsa się 5-krotnie używając po 20 ml eteru. Połączone wyciągi eterowe przemywa się 10 ml wody i dwukrotnie 10 ml 10-proc. węglanu sodowego, po czym suszy się 10 g bezw. siarczanu sodowego (*5*).

Po zdekantowaniu przez sączek od siarczanu sodowego oddestylowuje się eter na łaźni wodnej z małej kolby stożkowej używając wkraplacza. Oziębiona oleista pozostałość po potarciu bagietką krzepnie na przepojoną olejem masę krystaliczną. Kryształy odsącza się na lejku sitowym i przemywa kilku mililitrami eteru naftowego, po czym odciska się produkt na porowatym talerzu. Prawie czystobiały surowy produkt waży ok. 11 g i topi się w. temp. 86—92°.

W celu oczyszczenia stapia się go na łaźni z rozc. alkoholem, biorąc na każdy gram produktu 2 ml alkoholu i 0,5 ml wody. Jeżeli roztwór jest mętny, dodaje się szczyptę węgla aktywnego i sączy na gorąco. Po ostygnięciu i zaszczepieniu krystalizują śnieżnobiałe pryzmaty i blaszki czystego karbinolu. Sączy się, przemywa rozc. alkoholem i suszy na bibule. *Tt.* 94—95°, *tw.* $172°_{14}$.

Wydajność: 8 g (40% wyd. teor. w stosunku do benzofenonu).

Uwagi

1. Bromek etylu powinien być osuszony chlorkiem wapniowym i świeżo przedestylowany (*tw.* 37—38°).

2. Opóźnianie się samorzutnej reakcji świadczy o niedostatecznej czystości odczynników. Należy ją wówczas przyspieszyć przez łagodne ogrzanie łaźni; po zapoczątkowaniu reakcji ogrzewanie należy przerwać. Używając pyłu magnezowego bromek etylu należy wkraplać tak, jak podano w przepisie na otrzymywanie metyloetylofenylokarbinolu.

3. Benzofenon (ok. 23 g) bezpośrednio przed użyciem należy przedestylować ogrzewając kolbę destylacyjną (bez chłodnicy) bezpośrednio płomieniem palnika i zbierając frakcję w granicach temp. 292—295°, do-

póki destylat jest bezbarwny. Zakrzepły destylat powinien topić się ostro w temp. 46—47°.

4. Należy utrzymać niską temperaturę mieszaniny reagującej w czasie wkraplania; w przeciwnym razie powstający alkoholan bromomagnezowy karbinolu pod wpływem działania przejściowego nadmiaru odczynnika Grignarda ulega przemianie w 1,1-dwufenylopropen (*tt.* 52°; *tw.* 149^0_{11}).

5. Wszystkie operacje włącznie do suszenia wyciągu eterowego bezw. siarczanem sodowym trwają ok. 3,5 godz. i powinny być wykonywane bez przerwy.

Metody otrzymywania

Etylodwufenylokarbinol otrzymuje się stosując syntezę Grignarda z benzofenonu przez działanie bromku etylomagnezowego [C. Hell, H. Bauer, Ber. **37**, 230 (1904); P. Sabatier, M. Murat, Compt rend. **155**, 1385 (1912); A. N. Niesmiejanow, W. A. Sazonowa, Izw. A. N. SSSR, O. Ch. N. **1941**, 499; A. D. Pietrow, E. P. Kapłan, Izw. A. N. SSSR, O. Ch. N. **3**, 294, **1947**], lub jodku etylomagnezowego w obecności nadmiaru magnezu [H. Gilman, R. Fothergill, J. Am. Soc. **51**, 3155 (1929)]; z kwasu propionowego [F. N. Peters jr, F. Griffith, D. R. Briggs, H. E. French, J. Am. Chem. Soc. **47**, 449 (1925)], estru propionowego [H. Masson, Compt. rend. **135**, 533 (1902)] i z chlorku propionowego przez działanie bromku fenylomagnezowego [H. Gilman, R. E. Fothergill, H. H. Parker, Rec. trav. chim. **48**, 748 (1929)].

Etylodwufenylokarbinol otrzymuje się w obecności sodu z benzofenonu przez działanie jodku etylu w roztworze benzenowym, albo bromku etylu w ciekłym amoniaku [Woostre, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1390 (1928)], lub dwuetylku rtęci w eterze, w atmosferze gazu obojętnego [P. P. Szorygin, Ber. **41**, 2715, 2719 (1908)].

247. KWAS FENYLOOCTOWY

Opracowała L. Mizgier-Jeziorek

$$C_6H_5CH_2Cl + Mg \longrightarrow C_6H_5CH_2MgCl$$
$$C_6H_5CH_2MgCl + CO_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2COOMgCl$$
$$C_6H_5CH_2COOMgCl + HCl \longrightarrow C_6H_5CH_2COOH + MgCl_2$$

Odczynniki

Chlorek benzylu (patrz 5 i 6) (23 ml) 25,4 g
Magnez, opiłki 4,8 g
Eter bezw. 100 ml
Dwutlenek węgla z butli lub aparatu Kippa
Jod
Wodorotlenek sodowy

Aparatura

Kolba kulista 200 ml
Wkraplacz
Nasadka dwudrożna
Chłodnica kulkowa
2 płuczki
Rozdzielacz
Lejek z dnem porowatym
Kolba ssawkowa
Rurka z chlorkiem wapniowym

Do reakcji używa się małej kolby kulistej poj. 200 ml, z nasadką dwudrożną. Boczna rurka nasadki połączona jest z chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w rurkę napełnioną chlorkiem wapniowym. W głównej rurce nasadki tkwi wkraplacz z długą rurką odpływową.

Do kolby zawierającej kryształek jodu i 4,8 g (0,2 mola) opiłków magnezowych wkrapla się stopniowo roztwór 25,4 g (0,2 mola) czystego chlorku benzylu w 75 ml bezw. eteru. Po wkropleniu 1/4 części roztworu czeka się na rozpoczęcie reakcji, której towarzyszy wrzenie eteru. W razie opóźnienia się reakcji można ją przyspieszyć podstawiając pod kolbę parownicę z ciepłą wodą.

Przebieg reakcji należy regulować przez ochładzanie i zmianę szybkości wkraplania chlorku benzylu.

Wkraplacz spłukuje się bezw. eterem. Gdy większa część magnezu ulegnie rozpuszczeniu i reakcja słabo przebiega, roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej do wrzenia, tak długo aż pozostaną tylko resztki niezmienionego magnezu. Roztwór oziębia się wodą z lodem.

Chłodnicę zastępuje się korkiem z 2 rurkami. Koniec rurki doprowadzającej dwutlenek węgla zanurza się w roztworze, rurkę wylotową zaopatruje się w rurkę z chlorkiem wapniowym. Przez roztwór eterowy przepuszcza się powolny strumień suchego dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla (z aparatu Kippa lub butli) suszy się w dwóch płuczkach ze stęż. kwasem siarkowym. Pomiędzy aparatem z dwutlenkiem węgla a płuczkami z kwasem siarkowym oraz pomiędzy tymi płuczkami a kolbą reakcyjną należy włączyć płuczki bezpieczeństwa.

Dzięki ciepłu wydzielającemu się podczas reakcji eter zaczyna wrzeć; ukończenie wrzenia jest oznaką ukończenia reakcji, co następuje po upływie 2—3 godz.

Roztwór oziębia się ponownie chłodząc kolbę i wrzuca się do niej 20—30 g czystego lodu oraz dodaje się rozc. kwasu solnego do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Następnie dodaje się trochę eteru (tyle, ile się ulotniło podczas reakcji), wytrząsa w rozdzielaczu i oddziela warstwę eterową (*1*). Z roztworu eterowego ekstrahuje się kwas fenylooctowy nadmiarem rozc. roztworu wodorotlenku sodowego, oddziela się warstwę eterową, a dolną warstwę alkaliczną zadaje się 10-proc. roztworem kwasu solnego.

Wytrącony kwas fenylooctowy odsącza się na lejku sitowym i przekrystalizowuje z wody.

Wydajność: 16 g (59% wyd. teor.).

Produkt ten ma postać bezbarwnych płatków o *tt.* 78°, rozpuszczalnych w wodzie (1,8 g w 100 ml wody w 25%), łatwo rozpuszczalnych w alkoholu i eterze.

Uwagi

1. Kwas fenylooctowy rozpuszcza się w wodzie, co powoduje straty podczas krystalizacji; aby ich uniknąć ług pokrystaliczny należy odparować do małej objętości i wyekstrahować eterem.

Metody otrzymywania

Kwas fenylooctowy można otrzymać z chlorku benzylu metodą Grignarda [Houben, Ber. **35**, 2523 (1902); Zelinsky, Ber. **35**, 2694 (1902)] lub przez hydrolizę cyjanku benzylu zasadami [Cannizzaro, Ann. **96**, 247 (1855)], kwasami [W. Staedel, Ber. **19**, 1951 (1881)] oraz przez katalityczną redukcję kwasu α-hydroksyfenylooctowego [Zelinsky i inni, Ber. **67**, 301 (1934)].

248. 1,1-DWUFENYLOETYLEN

Opracował M. Leplawy

$$2\,C_6H_5MgBr + CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OMgBr)CH_3 + C_2H_5OMgBr$$

$$(C_6H_5)_2C(OMgBr)CH_3 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)CH_3$$

$$(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot (OH)CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (C_6H_5)_2C{=}CH_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Magnez	18 g	Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Bromobenzen (patrz **10**)	120 g	Chłodnica zwrotna	
Octan etylu (patrz **95**)	30 g	Mieszadło	
Eter bezw.	400 ml	Wkraplacz	
Benzen	150 ml	Zestaw do destylacji zwykłej	
Kwas siarkowy 20-proc.	100 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Chlorek amenowy	35 g	Kolba kulista	250 ml
		Chłodnica zwrotna	

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną z rurką z $CaCl_2$ i wkraplacz wsypuje się 18 g (0,74 mola) pociętej wstęgi magnezowej lub wiórków magnezowych oraz wrzuca kryształek jodu. Następnie wlewa się od razu taką ilość (ok. 30 ml) roztworu 120 g (0,76 mola) bromobenzenu w 350 ml bezw. eteru, aby pokryć magnez w kolbie. Reakcja zapoczątkowuje się samorzutnie, co objawia się zmętnieniem i rozgrzaniem się mieszaniny. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się pozostałą ilość roztworu bromobenzenu w eterze z taką szybkością, aby utrzymać stałe lekkie wrzenie eteru. Po wkropleniu całej ilości bromobenzenu miesza się jeszcze i ogrzewa w łaźni wodnej do zupełnego rozpuszczenia magnezu (ok. 1,5 godz.).

Następnie kolbę oziębia się mieszaniną wody z lodem do temp. 6—7° i nie przerywając mieszania wkrapla się w ciągu 15 min. 30 g (0.34 mola) octanu etylu (*1*) w 50 ml bezw. eteru. Pierwsze krople roztworu octanu

etylu reagują gwałtownie z wydzieleniem ciepła. Po wkropleniu całej ilości miesza się jeszcze w ciągu kilkunastu minut, a następnie oziębia mieszaninę w kolbie do temp. 5°, po czym dodaje się po kropli w ciągu 20 min. roztwór 35 g chlorku amonowego w 150 ml wody (*2*). Wytrąca się mazisty biały osad.

Warstwę eterową dekantuje się, a pozostałość ekstrahuje 150 ml benzenu. Otrzymany w ten sposób eterowy i benzenowy roztwór metylodwufenylokarbinolu przelewa się do kolby destylacyjnej i oddestylowuje eter i benzen. Po oziębieniu wlewa się 100 g 20-proc. kwasu siarkowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu 1 godz. Warstwę wodną zlewa się, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (*3*) zbierając frakcję wrzącą w temp. 156—163°$_{25}$.

Otrzymany węglowodór o zabarwieniu słomkowym należy oczyścić przez destylację zbierając frakcję wrzącą w granicach temp. 135—137°$_{13}$ (*4*).

Wydajność: 42 g (69% wyd. teor. w stosunku do octanu etylu). Bezbarwna oleista ciecz o charakterystycznym zapachu. Krzepnie w temperaturze 8—9°.

Uwagi

1. Handlowy octan etylu zawiera zwykle wodę, kwas octowy i alkohol etylowy. Można go oczyścić przez przemycie wodą, 10-proc. roztworem kwaśnego węglanu sodowego i nasyconym roztworem chlorku wapniowego. Następnie suszy się siarczanem magnezowym i destyluje (*tw.* 77°). Stopień czystości octanu etylu ma wpływ na wydajność produktu reakcji.

2. Zamiast chlorku amonowego można użyć odpowiednią ilość rozc. kwasu siarkowego. Wydajność jednak wówczas jest nieco mniejsza.

3. Produkt zanieczyszczony jest kwasem siarkowym i łatwo przegrzewa się w czasie destylacji. Destylować należy ostrożnie.

4. Inne temperatury wrzenia:

$$113^{\circ}_{2-3},\ 123—125^{\circ}_{5},\ 135—136^{\circ}_{13},\ 162—163^{\circ}_{25},\ 270—271^{\circ}_{760}.$$

Metody otrzymywania

1,1-Dwufenyloetylen otrzymuje się przez odwodnienie metylodwufenylokarbinolu utworzonego w reakcji jodku metylomagnezowego i benzofenonu [Lebiediew, Ber. **56**, 2349 (1923); Lipp, Ber. **56**, 567 (1923); Gilman, Crawford, J. Am. Chem. Soc. **45**, 554 (1923)] lub bromku fenylomagnezowego z octanem etylu [Stadnikow, Ż. fiz. chim. obszcz. **47**, 2037, 2115 (1915); Anschütz, Hilbert, Ber. **54**, 1856 (1921); Schlenck, Bergmann, Ann. **463**, 24 (1928)], lub z metylodwufenylokarbinolu przez wysycanie chlorowodorem i ogrzewanie powstałego chlorku z czterokrotną ilością pirydyny [Klages, Ber. **35**, 2647 (1902); Lipp, Ber. **56**, 569 (1923)].

249. TROJFENYLOKARBINOL

Opracowała J. Wąsowska

$$C_6H_5Br + Mg \longrightarrow C_6H_5MgBr$$

$$2\,C_6H_5MgBr + C_6H_5COOC_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2COMgBr + C_2H_5OMgBr$$

$$(C_6H_5)_2COMgBr + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_3COH + HOMgBr$$

Odczynniki		Aparatura	
Bromobenzen (patrz **10**)	40 g	Kolba kulista	250 ml
Magnez, wiórki	4,8 g	Nasadka dwudrożna	
Benzoesan etylu	15 g	Wkraplacz	
Eter bezw.	70 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny stęż.	20 ml	Chłodnica Liebiga	
Alkohol etylowy	30 ml	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Benzen	45 ml	Lejek sitowy	
Ligroina (tw. 60—70°)	80 ml	Kolba ssawkowa	
		Kolby stożkowe	500 i 100 ml

W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w nasadkę dwudrożną, umieszcza się 4,8 g (0,2 mola) wiórków magnezowych. W otworze pionowym nasadki tkwi wkraplacz, w bocznym — chłodnica zwrotna, zaopatrzona w rurkę z chlorkiem wapniowym (*1*). Do kolby wkrapla się roztwór 40 g (0,25 mola) świeżo przedestylowanego bromobenzenu w 70 ml bezw. eteru. Po wkropleniu ok. 1/4 roztworu reakcja powinna rozpocząć się samorzutnie, co poznaje się po wrzeniu eteru i ściemnieniu roztworu. Gdyby to nie nastąpiło, należy przerwać wkraplanie i wprowadzić do kolby kryształek jodu lub ogrzać ją w misce z ciepłą wodą. Po zapoczątkowaniu reakcji wkrapla się dalej roztwór bromobenzenu z taką szybkością, aby eter (nie ogrzewany z zewnątrz) nie wrzał zbyt gwałtownie; w razie potrzeby chłodzi się kolbę, zanurzając ją w misce z zimną wodą (*2*). Gdy po wkropleniu bromobenzenu eter przestanie wrzeć samorzutnie, ogrzewa się roztwór na łaźni wodnej do wrzenia tak długo, aż tylko nieznaczne resztki magnezu pozostaną nie rozpuszczone, co trwa ok. 0,5—1 godz.

Przyrządzony w ten sposób roztwór bromku fenylomagnezowego chłodzi się w wodzie z lodem i wkrapla szybko, chłodząc dalej, 15 g (0,1 mola) świeżo przedestylowanego benzoesanu etylu. Po wkropleniu estru ogrzewa się mieszaninę do wrzenia na łaźni wodnej w ciągu 1 godz., następnie chłodzi do temperatury pokojowej, wrzuca 40 g lodu i dodaje 20 ml stęż. kwasu solnego rozc. taką samą objętością wody (odczyn kwaśny wobec lakmusu).

Zawartość kolby destyluje się z parą wodną w celu odpędzenia nadmiaru bromobenzenu. W miarę oddestylowania bromobenzenu produkt reakcji zbija się w grudy. Gdy przechodzi destylat przezroczysty lub z lekka mętny (1—1,5 godz.), wyłącza się strumień pary, chłodzi zawartość

kolby, odsącza surowy karbinol na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na talerzu lub na bibule. Otrzymuje się około 20 g surowego trójfenylokarbinolu. Produkt ten rozciera się starannie w malej zlewce z 15 ml alkoholu, sączy na lejku sitowym i przemywa trzykrotnie alkoholem (po 5 ml). Pozostałość ok. 18 g, rozpuszcza się w 30 ml wrzącego benzenu, dodaje węgla, sączy i przemywa sączek dwukrotnie biorąc po 3 ml benzenu; przesącz ogrzewa się w celu rozpuszczenia wykrystalizowanego osadu i dodaje 54 ml (1,5 obj. użytego benzenu) ligroiny (*tw.* 60—70°). Kryształy wydzielone po oziębieniu odsącza się na lejku sitowym i przemywa mieszaniną benzenu i ligroiny (1:1,5).

Otrzymuje się ok. 14 g dużych, bezbarwnych, grudkowatych kryształów o *tt.* 161—162°. Przesącz zagęszcza się do 1/4 objętości i dodaje ligroiny (1,5 obj. w stosunku do roztworu). Otrzymuje się ok. 2 g żółtawych kryształków o *tt.* 158—160°.

Wydajność: 16 g (60% wyd. teor.).

Uwagi

1. Aparatura, w której przeprowadza się reakcję, musi być zupełnie sucha; ślady wilgoci mogą spowodować bardzo znaczne zmniejszenie wydajności.

2. Jeżeli reakcja przebiega zbyt gwałtownie, tworzą się zwykle znaczne ilości dwufenylu.

Metody otrzymywania

Trójfenylokarbinol można otrzymać z bromku fenylomagnezowego i benzofenonu [Acree, Ber. **37**, 2755 (1904); Gomberg, Cone, Ber. **38**, 2454 (1905)], z bromku fenylomagnezowego i benzoesanu etylu [Stadnikow, Ber. **57**, 7 (1924) albo z trójfenylochlorometanu przez działanie roztworu węglanu sodowego [Schmidlin, Triphenylmetyl, Stuttgart, 1914], lub przez działanie wody [A Vogel, Practical Organic Chemistry, 774, 1948].

XXXIII. UTLENIANIE

Opracował W. Zacharewicz

Utlenianiem nazywamy przemianę chemiczną polegającą na zwiększeniu naboju elektrododatniego na skutek utraty elektronów przez substancję utlenianą. Na przykład etanol o sumarycznej liczbie 16 elektronów, poddany utlenieniu przechodzi w etanal o 14 elektronach. Proces utlenienia jest więc odwrotnością procesu redukcji, podczas którego następuje przyjęcie elektronów przez substancję redukowaną, a tym samym zmniejszenie ładunku elektrododatniego.

Utlenienie przeprowadza się za pomocą odczynników, których działanie polega na wiązaniu elektronów. Miarą mocy środka utleniającego jest jego potencjał elektrochemiczny. Działanie środka utleniającego na związki organiczne zależy od jego charakteru chemicznego jak również od natury chemicznej substancji utlenianej, od temperatury, stężenia składników reagujących, stężenia jonów wodorowych itp. Na przykład anilina utleniana kwasem chromowym daje chinon, a utleniana nadmanganianem w środowisku kwaśnym — czerń anilinową, nadmanganianem w środowisku obojętnym lub zasadowym — azobenzen obok nitrobenzenu, utleniana kwasem podchlorawym — nitrobenzen, zaś kwasem chlorowym — p-aminofenol. W podobny sposób wiele innych związków organicznych, w zależności od środka utleniającego i warunków reakcji, daje różne produkty utlenienia.

Najczęściej stosowane są następujące środki utleniające:

1. nadmanganian potasowy,
2. bezwodnik kwasu chromowego i mieszanina chromowa,
3. kwas azotowy,
4. tlenki azotu,
5. podchloryny,
6. chlorany,
7. kwas Caro,
8. nadsiarczany,
9. kwas nadoctowy, nadbenzoesowy i jednonadftalowy,
10. czterooctan ołowiu,
11. kwas nadjodowy (reakcja Malaprade'a),
12. bizmutan sodowy,
13. tlen atmosferyczny,
14. ozon,
15. dwutlenek ołowiu,
16. dwutlenek selenu,
17. chromian trzeciorzędowego butylu,
18. tlenek srebrowy,
19. nadtlenek wodoru,
20. czterotlenek osmu,
21. trzeciorzędowy butanolan glinowy (reakcja Oppenauera).

Nadmanganian potasowy

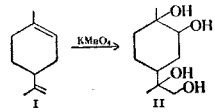
Nadmanganian potasowy jest najpospolitszym środkiem stosowanym do utleniania substancji organicznych; nie jest on higroskopijny w przeciwieństwie do nadmanganianu sodowego i nie utlenia tak gwałtownie jak nadmanganian wapniowy (wypadki zapalania się substancji utlenianych). Do utlenienia używa się wodnych, niekiedy acetonowych, roztworów nadmanganianu potasowego o rozmaitym stężeniu w środowisku obojętnym, zasadowym lub kwaśnym.

a. Utlenianie w środowisku obojętnym

$$\underset{315{,}6\ g}{2\,KMnO_4} + \underset{18\ g}{H_2O} \longrightarrow \underset{173{,}6\ g}{2\,MnO_2} + \underset{112\ g}{2\,KOH} + \underset{48\ g}{3\,O}$$

3,16 g $KMnO_4$ w litrze wody dostarcza 0,48 g czynnego tlenu.

Pod wpływem działania nadmanganianu na związki posiadające wiązanie etylenowe następuje przyłączenie wody i tlenu do wiązania podwójnego; w wyniku tej reakcji powstają glikole [reakcja Wagnera; Ber. **21**, 1230 (1888)]. Na przykład etylen tworzy glikol etylenowy (1.c); z limonenu *I* otrzymuje się limonenerytryt *II* [Wagner, Ber. **23**, 2315 (1890)].



I II

Utlenianie nadmanganianem w środowisku obojętnym jest stosowane w przypadkach specjalnych, np. do utlenienia grupy etylowej w pierścieniu aromatycznym na grupę acetylową. W ten sposób p-etyloacetofenon utlenia się do p-dwuacetylobenzenu z 84-proc. wydajnością. Obojętne środowisko reakcji osiąga się przez zobojętnianie dwutlenkiem węgla powstającego w reakcji wodorotlenku potasowego albo też przez dodanie soli magnezowych lub glinowych, tworzących mało rozpuszczalne i słabo zasadowe wodorotlenki. Całkowicie obojętne środowisko reakcji zapewnia zastosowanie nadmanganianu magnezowego lub cynkowego; odczynniki te są jednak kosztowne i trudno dostępne.

Utlenianie nadmanganianem w środowisku obojętnym można również prowadzić w roztworze acetonowym, jak np. w przypadku utlenienia tetraliny do tetralonu.

b. Utlenianie w środowisku zasadowym. Reakcja przebiega wg takiego samego schematu jak w środowisku obojętnym. Powstający podczas reakcji wodorotlenek potasowy wytwarza środowisko zasadowe; w niektórych przypadkach dodaje się większą ilość wodorotlenku potasowego. Metoda ta, jedna z najpospolitszych i o najogólniejszym zastosowaniu, jest używana przede wszystkim do utleniania alkoholi pierwszorzędowych i alde-

hydów do odpowiednich kwasów [Fournier, Bull. soc. chim. **5**, 920 (1909)]; używa się jej również do utleniania alifatycznych łańcuchów bocznych w pierścieniach aromatycznych i heterocyklicznych; łańcuchy boczne utleniają się do grupy karboksylowej i w wyniku reakcji otrzymuje się sól potasową odpowiedniego kwasu [Organ. Synth. Coll. Vol. II, 135 (1946)]. Nadmanganian w środowisku zasadowym nadaje się specjalnie do utleniania grup metylowych w metyloketonach aromatycznych; w reakcjach tych powstają α-ketonokwasy aromatyczne. W ten sposób z acetofenonu otrzymuje się kwas benzoilomrówkowy [Glücksmann, Monatsch. **11**, 246 (1890)].

Powstający w reakcji dwutlenek manganu adsorbuje zazwyczaj znaczną ilość produktu, należy go przeto starannie przemyć lub wygotować w odpowiednim rozpuszczalniku.

c. Utlenianie w środowisku kwaśnym. Reakcję utleniania przeprowadza się najczęściej w obecności kwasu siarkowego:

$$\underset{315{,}6\,g}{2\,KMnO_4} + \underset{294\,g}{3\,H_2SO_4} \longrightarrow \underset{174\,g}{K_2SO_4} + \underset{301{,}6\,g}{2\,MnSO_4} + \underset{54\,g}{3\,H_2O} + \underset{80\,g}{5\,O}$$

3,16 g $KMnO_4$ w litrze wody odpowiada 0,8 g czynnego tlenu.

Nadmanganian w środowisku kwaśnym stosuje się znacznie rzadziej niż w środowisku zasadowym. Metody tej używa się w przypadkach specjalnych, np. do utlenienia grupy NH·OH do grupy NO_2 [Steinkopf, Ber. **46**, 100 (1913)]. Specyficzne działanie nadmanganianu w roztworze kwaśnym polega na utlenieniu grup fenylowych związanych z azotem w pierścieniach heterocyklicznych z jednoczesną dekarboksylacją powstałej grupy COOH: np. 1 fenylo-3-metylopirazol utlenia się na 3-metylopirazol [Knorr, Ann. **279**, 223 (1894); Andreocci, Ber. **25**, 227 (1892)]. Utlenianiu łańcuchów bocznych w pierścieniach aromatycznych i alicyklicznych za pomocą nadmanganianu w środowisku kwaśnym towarzyszy często dekarboksylacja [Erlenmeyer, Ber. **23**, 3130 (1890)]. W fenylopirydynach zależnie od użytego środka utleniającego utlenieniu ulega albo pierścień benzenowy, albo pierścień pirydynowy, np. fenylopirydyna utleniana nadmanganianem w roztworze kwaśnym daje kwas pirydynokarboksylowy, natomiast w środowisku zasadowym otrzymuje się kwas benzoesowy [Cziczibabin, Ber. **37**, 1373 (1904)]. Układy heterocykliczne, skondensowane z pierścieniem benzenowym, ulegają utlenieniu nadmanganianem w roztworze kwaśnym z zachowaniem pierścienia heterocyklicznego.

Bezwodnik kwasu chromowego i mieszanina chromowa

Odczynniki te obok nadmanganianu są najczęściej stosowanymi środkami utleniającymi. Bezwodnika kwasu chromowego używa się w roztworze kwasu octowego, dwuchromianu zaś — w roztworze rozc. kwasu

siarkowego. Mieszanina złożona z 1 mola dwuchromianu, 4 moli kwasu siarkowego i odpowiedniej ilości wody nosi nazwę mieszaniny chromowej Beckmanna (z dwuchromianem potasowym) lub Kilianiego (z dwuchromianem sodowym)

$$\underset{200\ g}{2\,CrO_3} \longrightarrow \underset{152\ g}{Cr_2O_3} + \underset{48\ g}{3\,O}$$

20 g bezwodnika chromowego daje 4,8 g czynnego tlenu.

Utlenianie przeprowadza się na zimno lub w razie potrzeby — w temperaturze podwyższonej. Zmiana barwy mieszaniny reagującej na kolor zielony (Cr_2O_3) wskazuje koniec reakcji. Bezwodnika kwasu chromowego używa się do utleniania: a) węglowodorów aromatycznych na odpowiednie chinony [np. antracen na antrachinon; Graebe, Liebermann, Ann. Suppl. **7**, 284 (1870)], b) grup metinowych na grupy wodorotlenowe [np. trójfenylometan na trójfenylokarbinol; Fischer, Ber. **14**, 1944 (1881)], c) łańcuchów bocznych związków aromatycznych na grupy kwasowe [np. otrzymywanie kwasów chlorowcotoluenokarboksylowych z chlorowcoksylenów; Schultz, Ber. **18**, 1762 (1885)], d) alkoholi drugorzędowych na odpowiednie ketony [np. tropina utlenia się na tropinon; Willstätter, Ber. **29**, 396 (1896)].

$$\underset{294\ g}{K_2Cr_2O_7} + \underset{392\ g}{4\,H_2SO_4} \longrightarrow \underset{174\ g}{K_2SO_4} + \underset{392\ g}{Cr_2(SO_4)_3} + \underset{72\ g}{4\,H_2O} + \underset{48\ g}{3\,O}$$

29,4 g dwuchromianu potasowego dostarcza 4,8 g czynnego tlenu.

Mieszanina chromowa Beckmanna skada się z 60 g dwuchromianu potasowego, 80 g stęż. kwasu siarkowego i 270 g wody. 100 g powyższej mieszaniny odpowiada 2,4 g czynnego tlenu.

Mieszaniny chromowej używa się do utleniania pierwszo-i drugorzędowych alkoholi, przy czym w zależności od charakteru utlenianego alkoholu reakcję prowadzi się w rozmaitych temperaturach. Stopniowe dodawanie mieszaniny chromowej do substratu z jednoczesnym wstrząsaniem lub mieszaniem umożliwia prowadzenie reakcji w niezbyt wysokiej temperaturze, przez co wydajność utleniania znacznie wzrasta [np. z mentolu otrzymuje się menton z wydajnością 83—85%; Beckmann, Ann. **250**, 325 (1889)].

Łańcuchy boczne związków aromatycznych utleniają się pod wpływem mieszaniny chromowej na grupy karboksylowe [np. p-nitrotoluen utlenia się na kwas *p*-nitrobenzoesowy; Beilstein, Geitner, Ann. **139**, 335 (1866)]. Znane są również przypadki, gdy mieszanina chromowa utlenia łańcuchy boczne związków aromatycznych do grup aldehydowych [Thiele, Ann. **311**, 353 (1900)]. Utlenianie węglowodorów aromatycznych na odpowiednie kwasy wymaga stosowania nadmiaru kwasu siarkowego, a często nawet ogrzewania do wrzenia pod koniec reakcji. Po zalkalizowaniu oddziela się niezmieniony węglowodór, a kwasy wydziela się po ponownym zakwaszeniu kwasem mineralnym. Mieszanina chromowa utlenia także grupy metylenowe i metinowe wiążące pierścienie aromatyczne [np. dwufenylometan

na benzofenon; Zincke, Ann. **159**, 377 (1871); trójfenylometan na trójfenylokarbinol; Fischer, Ber. **14**, 1944 (1881).

Aminy aromatyczne utleniane mieszaniną chromową dają odpowiednie chinony [np. z aniliny powstaje p-benzochinon; Schniter, Ber. **42**, 2154 (1909)].

Kwas azotowy

$$\underset{126\ g}{2\,HNO_3} \longrightarrow \underset{60\ g}{2\,NO} + \underset{18\ g}{H_2O} + \underset{48\ g}{3\,O}$$

12,6 g kwasu azotowego daje 4,8 g czynnego tlenu.

100 ml kwasu azotowego o $d_4^{20} = 1{,}40$ zawiera 91,4 g HNO_3, co odpowiada 34,9 g O.

100 ml kwasu azotowego o $d_4^{20} = 1{,}16$*) zawiera 30,6 g HNO_3, co odpowiada 11,3 g O.

100 ml kwasu azotowego o $d_4^{20} = 1{,}12$**) zawiera 22,7 g HNO_3, co odpowiada 8,6 g O.

Do utleniania używa się kwasu azotowego o różnej gęstości [zazwyczaj od 1,06 (10-proc. HNO_3) do 1,40 (65-proc. HNO_3). Należy się liczyć z tym, że obok reakcji utleniania może nastąpić nitrowanie [Wolffenstein, Ber. **46**, 586 (1913)]. Spotęgowanie działania utleniającego kwasu azotowego uzyskuje się przez dodatek katalizatora, np. soli żelaza, rtęci lub kwasów wanadowego, molibdenowego, azotawego [Behrend, Ann. **277**, 313 (1893)]. Związki organiczne ciekłe utleniają się bez rozpuszczalników, związki organiczne stałe — w roztworach, w kwasie octowym, chlorobenzenie, nitrobenzenie lub innych rozpuszczalnikach odpornych na działanie kwasu azotowego.

Utlenianie kwasem azotowym stosuje się przeważnie do otrzymywania kwasów karboksylowych; powstałe kwasy wydziela się z masy poreakcyjnej w postaci soli trudno rozpuszczalnych w wodzie.

Alkohole wielowodorotlenowe utleniają się na hydroksykwasy [np. glikol etylenowy — na kwas glikolowy, gliceryna — na kwas glicerynowy; Mannich, Brose, Ber. **56**, 835 (1923)]. Stosując łagodniejsze warunki utleniania można otrzymać aldehydo- i ketonoalkohole [np. z mannitu otrzymuje się mannozę; E. Fischer, Hirschberger, Ber. **22**, 365 [1889)].

Aldehydy alifatyczne i aromatyczne utleniają się również na kwasy karboksylowe [np. heptanal tworzy kwas enantowy; Krafft, Ber. **15**, 1717 (1882)].

Aldehydoalkohole utleniają się na alkoholokwasy jednokarboksylowe i dwukarboksylowe [np. arabinoza daje kwas trójhydroksyglutarowy oraz kwas arabonowy; Kiliani, Ber. **21**, 3006 (1888); Ber. **54**, 460

*) 1 objętość kwasu azotowego o $d_4^{20} = 1{,}40 + 2$ objętości wody.

**) 1 objętość kwasu azotowego o $d_4^{20} = 1{,}40 + 3$ objętości wody.

(1921)]. Dobierając odpowiednio warunki reakcji można utlenić pierwszorzędową grupę alkoholową nie naruszając grupy aldehydowej [np. glikoza utlenia się na kwas glikuronowy (l. c.)].

Ketoalkohole utleniane kwasem azotowym na gorąco, dają dwuketony lub ketonokwasy [np. benzoina utlenia się na dwubenzoil; Zinin, Ann. **34**, 188 (1840)].

Hydroksykwasy utleniają się tworząc ketonokwasy lub kwasy dwukarboksylowe [np. kwas glikonowy daje kwas 5-ketoglikonowy, lakton ramnonowy daje kwas 5-ketoramnonowy; Kiliani, Ber. **55**, 82, 2820 (1922)].

Kwasy karboksylowe utleniane kwasem azotowym dają w niektórych przypadkach kwasy dwukarboksylowe [np. kwas masłowy tworzy kwas bursztynowy; Dessaignes, Ann. **74**, 361 (1850); kwas izowalerianowy ogrzewany ze stęż. kwasem azotowym daje kwas metylojabłkowy; Bredt, Ber. **14**, 1782 (1881)].

Alkilowe łańcuchy boczne połączeń aromatycznych nie zawierające podstawników o charakterze elektroujemnym utleniają się na grupy karboksylowe; z kilku grup alkilowych najłatwiej utlenia się jedna [np. z ksylenów otrzymuje się kwasy toluilowe; Reuter, Ber. **17**, 2028 (1884)]; z mezytylenu powstaje kwas mezytylenowy (3,5-dwumetylobenzoesowy); Fittig, Ann. **141**, 144 (1867); cymol daje mieszaninę kwasów jedno- i dwukarboksylowych; Noad. Ann. **63**, 289 (1847); kwas butylobenzoesowy utlenia się w wyższej temperaturze i pod ciśnieniem na kwas ftalowy [Kelbe, Pfeiffer, Ber. **19**, 1723 (1886)]. Nie ma ogólnej reguły wskazującej kolejność utleniania się łańcuchów bocznych o różnej długości; łańcuch rozgałęziony ulega zazwyczaj łatwiej utlenieniu od łańcucha prostego [Noad, Ann. **63**, 289 (1847); Widman, Bladin, Ber. **19**, 583 (1886)] . W przypadku, gdy łańcuch boczny związku aromatycznego zawiera chlorowiec, wówczas utlenianie kwasem azotowym przeprowadza się w obecności azotanu srebrowego wiążącego chlorowiec [Zincke, Ann. **400**, 43 (1914)].

Podczas utleniania pierścieni alicyklicznych otrzymuje się kwasy dwukarboksylowe; rozerwanie pierścienia następuje przy węglu najuboższym w atomy wodoru albo też związanym z tlenem [np. cykloheksanol i cykloheksen tworzą kwas adypinowy; Bouveault, Locquin, Bull. soc. chim. [4], **3**, 437 (1908); Zieliński, Górski, Ber. **44**, 2314 (1911)]; znacznie trudniej utlenia się cykloheksan [Aschan, Ber. **32**, 171 (1899)].

Pierścienie aromatyczne pod wpływem kwasu azotowego ulegają bądź utlenieniu do chinonów, bądź też rozszczepieniu [np. naftalen tworzy kwas ftalowy; Beilstein, Kurbatow, Ann. **202**, 215 (1880)]; grupy aminowe i wodorotlenowe zmniejszają trwałość pierścienia [np. p,p'-nitroaminodwufenyl tworzy jedynie kwas p-nitrobenzoesowy; Schultz, Ann. **174**, 222 (1874)].

Tlenki azotu

Tlenki azotu są mieszaniną czterotlenku azotu $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ i bezwodnika azotawego $N_2O_3 \longrightarrow NO + NO_2$.

Tlenki azotu wywiązują się podczas działania stęż. kwasu azotowego na trójtlenek arsenu [Org. Synth. Coll. Vol. I, 266 (1946)]; wprowadza się je do substancji utlenianej w temp. 0°.

Alkohole aromatyczne utleniają się na aldehydy [np. alkohol p-nitrobenzylowy tworzy z 98-proc. wydajnością aldehyd p-nitrobenzoesowy; Cohen, J. Chem. Soc. **71**, 1050, 1057 (1897)].

Alkohole alifatyczne w porównaniu z alkoholami aromatycznymi utleniają się za pomocą tlenków azotu ze znacznie gorszymi wydajnościami.

Węglowodory aromatyczne utleniają się na chinony [np. antracen tworzy antrachinon; Leeds, J. Am. Chem. Soc. **2**, 424 (1880)].

Malonian dwualkilowy tworzy mezoksalan dwualkilowy [Org. Synth. Coll. Vol. I, 266 (1946)].

Podchloryny

$$\underset{74{,}5\ g}{NaOCl} \longrightarrow \underset{58{,}5\ g}{NaCl} + \underset{16\ g}{O}$$

74,5 g podchlorynu sodowego odpowiada 16 g czynnego tlenu. W przybliżeniu 1 *n* roztwór podchlorynu sodowego przyrządza się przez nasycanie roztworu wodorotlenku sodowego chlorem w temp. 0° [Graebe, Ber. **35**, 2753 (1902); Raschig, Ber. **40**, 4586 (1907); Org. Synth. Coll. Vol. I, 309 (1946)] albo też otrzymuje się go z handlowego podchlorynu wapniowego [Org. Synth. Coll. Vol. II, 429 (1946)].

Utlenianie przeprowadza się zazwyczaj w środowisku zasadowym.

Węglowodory aromatyczne o pierścieniach skondensowanych lub posiadające łańcuchy boczne utleniają się na kwasy karboksylowe [np. naftalen utlenia się do kwasu ftalowego, toluen — do kwasu benzoesowego; pat. niem. 377 110]. W obecności katalizatorów (soli, niklu, kobaltu) obok kwasu można otrzymać również aldehyd [np. o-nitrotoluen daje mieszaninę aldehydu o-nitrobenzoesowego i kwasu o-nitrobenzoesowego; pat. niem. 127 388].

Aldehydy aromatyczne utleniają się do kwasów dając dobre wydajności [pat. niem. 211 959; w sposób podobny ulegają utlenieniu niektóre ketony [np. metylo-β-naftyloketon tworzy kwas β-naftoesowy; [Org. Synth. Coll. Vol. II, 428 (1946)].

Oksymy utleniają się na nitropochodne [np. dwuoksym p-chinonu daje p-dwunitrobenzen; Ponzio, Chem. Zentr. **1906**, I, 1700].

Alkohole terpenowe drugorzędowe wobec soli manganu lub

niklu łatwo utleniają się do ketonów [np. izoborneol daje kamforę; Frdl. **8** (1336)].

Chlorany

Kwas chlorowy w roztworach wodnych w temp. ok. 40° ulega rozkładowi według następującego schematu:

$$\underset{253{,}5\ g}{3\,HClO_3} \longrightarrow \underset{100{,}5\ g}{HClO_4} + \underset{18\ g}{H_2O} + \underset{71\ g}{Cl_2} + \underset{64\ g}{2\,O_2}$$

106,45 g (1 mol) chloranu sodowego albo 122,56 g (1 mol) chloranu potasowego odpowiada 21,3 g czynnego tlenu.

Do utleniania używa się chloranów sodowego lub potasowego w roztworach obojętnych lub słabo kwaśnych. Substancję przeznaczoną do utlenienia w roztworze (np. w kwasie octowym) lub w postaci zawiesiny wodnej ogrzewa się z wodnym roztworem chloranu do temp. powyżej 40°. Utlenianie prowadzi się w niektórych przypadkach w obecności katalizatorów (soli miedzi, żelaza, chromu, wanadu, ceru, rutenu lub osmu).

Węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe tworzą chinony [np. antracen daje antrachinon z wydajnością ok. 90%; Org. Synth. Coll. Vol. II, 554 (1946)].

W obecności katalitycznych ilości pięciotlenku wanadu chlorany utleniają: furfurol na kwas fumarowy [Milas, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2007 (1927); Org. Synth. Coll. Vol. II, 302 (1946)]; hydrochinony — na chinony [Org. Synth. Coll. Vol. II, 553 (1946)]; anilinę — na czerń anilinową [Witz, Jahresber. Chem. **1877**, 1239].

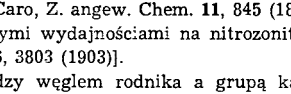
Kwas Caro

Kwas Caro (kwas jednonadsiarkowy) otrzymuje się przez działanie kwasu siarkowego na nadsiarczan sodowy w temp. 0° [Baeyer, Villiger, Ber. **32**, 3625 (1899); **33**, 858 (1900)]:

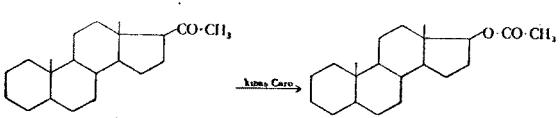
$$NaO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot ONa \xrightarrow{H_2SO_4} HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot OH$$

Kwas Caro utlenia wybiórczo pierwszorzędowe aminy aromatyczne na związki nitrozowe [Caro, Z. angew. Chem. **11**, 845 (1898)], np. nitroaniliny utleniają się z dobrymi wydajnościami na nitrozonitrobenzeny [Bamberger, Hübner, Ber. **36**, 3803 (1903)].

Wiązanie pomiędzy węglem rodnika a grupą karbonylową ketonów pod wpływem kwasu Caro ulega przerwaniu; w ketonach cyklicznych pierścień ulega rozszerzeniu i związki te przechodzą w laktony [Ruzicka, Stoll, Helv. Chim. Acta, **11**, 1159 (1928)]:



W sposób analogiczny grupa acetylowa przy 17 węglu pochodnych pregnanonu przechodzi w grupę acetoksylową [Marker i inni, J. Am. Chem. Soc. **62**, 525, 650, 2543, 2621 (1940)]:



Kamfora utlenia się na kamfolid [Baeyer, Villiger, l. c.]:

Reakcje utleniania ketonów kwasem Caro przeprowadza się w roztworze ligroiny w temp. 50—65° [Ruzicka. Stoll, l. c.], w roztworze lod. kwasu octowego w temperaturze pokojowej [Marker i inni, l. c.] albo też w temperaturze wrzenia [Rollet, Bratke, Monatsh. **43**, 685 (1922)].

Nadsiarczany

Używa się soli potasowej lub amonowej kwasu nadsiarkowego:

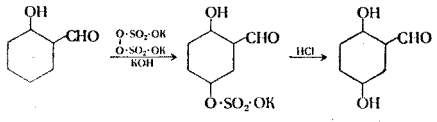
$$\underset{270\ g}{KO\cdot SO_2\cdot O\cdot O\cdot SO_2\cdot OK} + \underset{18\ g}{H_2O} \longrightarrow \underset{272\ g}{2\,KHSO_4} + \underset{16\ g}{O}$$

270 g (1 mol) nadsiarczanu potasowego dostarcza 16 g czynnego tlenu. Zawartość czynnego tlenu w nadsiarczanach ustala się za pomocą miareczkowania [Wolff, Wolffenstein, Ber. **37**, 3213 (1904)]. Utlenianie przeprowadza się w środowisku obojętnym, zasadowym lub kwaśnym.

Utlenianie w środowisku obojętnym. Zawiesinę substancji w roztworze wodnym nadsiarczanu (mieszanie mechaniczne) ogrzewa się do wrzenia. W takich warunkach węglowodory aromatyczne zawierające boczne łańcuchy alkilowe utleniają się na mieszaninę aldehydów, kwasów i pochodnych dwufenylu [np. toluen utlenia się na aldehyd benzoesowy, kwas benzoesowy i dwubenzyl, Wolffenstein, Moritz, Ber. **32**, 432, 2531 (1899)].

Utlenianie w środowisku zasadowym. Nadsiarczanu dodaje się do zasadowego roztworu substancji utlenianej. Wielowodorotlenowe fenole utleniają się na chinony [np. dwuantranol tworzy dwuantron Meyer, Bondy, Eckert, Monatsh. **33**, 1447 (1912)]. W środowisku zasadowym zachodzi również reakcja Neubauera i Flatowa; polega ona na wprowadzeniu grupy hydroksylowej w położenie para do pochodnej fenolu, posiadającej łańcuch boczny lub grupę zdolną do utlenienia się. Reakcję

tę ilustruje przykład utlenienia aldehydu benzoesowego do aldehydu gentyzynowego [Neubauer, Flatow, Chem. Zentr. **1907**, 2, 901]:



Utlenianie w środowisku kwaśnym. Nadsiarczanu dodaje się do kwaśnego roztworu substancji utlenianej wobec katalitycznych ilości soli srebrowych. Aminy aromatyczne utleniają się na związki nitrowe [np. p-nitroanilina tworzy z 75-proc. wydajnością p-dwunitrobenzen [Witt, Kopetschni, Ber. **45**, 1134 (1912); Meisenheimer, Hesse, Ber. **52**, 1162 (1919)].

Fenole jednowodorotlenowe utleniają się na fenole wielowodorotlenowe [np. fenol tworzy pirokatechinę i hydrochinon, Bamberger, Czerkis, J. prakt. Chem. **68**, 480 (1903); hydrochinon utlenia się na chinhydron, Kempf, Ber. **39**, 3717 (1906)].

Kwas nadoctowy, nadbenzoesowy i jednonadftalowy

Kwas nadoctowy otrzymuje się podczas działania nadtlenku wodoru na bezwodnik octowy w obecności kwasu siarkowego (d'Ans, Frey, Ber. **45**, 1843 (1912); d'Ans, Kneip, Ber. **48**, 1141 (1915); A. Arbuzow, J. prakt. Chem. **131**, 365 (1931)]:

$$\underset{76\ g}{CH_3CO\cdot O\cdot OH} \longrightarrow \underset{60\ g}{CH_3CO\cdot OH} + \underset{16\ g}{O}$$

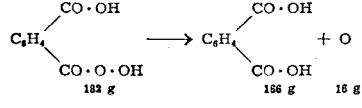
76 g (1 mol) kwasu nadoctowego dostarcza 16 g czynnego tlenu.

Kwas nadbenzoesowy otrzymuje się z nadtlenku benzoilu [Org. Synth. Coll. Vol. I, 431 (1946)] oraz przez utlenianie chlorku benzoilu [Brooks, Brooks, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4310 (1933)] albo też aldehydu benzoesowego [Jorissen, van der Beek, Rec. trav. chim. **45**, 245 (1926)].

$$\underset{138\ g}{C_6H_5CO\cdot O\cdot OH} \longrightarrow \underset{122\ g}{C_6H_5CO\cdot OH} + \underset{16\ g}{O}$$

138 g (1 mol) kwasu nadbenzoesowego dostarcza 16 g czynnego tlenu.

Kwas jednonadftalowy otrzymuje się podczas działania zasadowego roztworu nadtlenku wodoru na bezwodnik ftalowy [Böhme, Ber. **70**, 379 (1937); Org. Synth. **20**, 70 (1940)].



182 g (1 mol) kwasu jednonadftalowego dostarcza 16 g czynnego tlenu. Kwasu jednonadftalowego używa się często zamiast kwasu nadbenzoesowego ze względu na łatwiejszy sposób otrzymania, większą trwałość i mniejszą rozpuszczalność w chloroformie (dogodniejsze oczyszczanie produktów reakcji).

Czynny tlen oznacza się przez miareczkowanie:

$$R \cdot CO \cdot O \cdot OH + 2\,KJ + HCl \longrightarrow R \cdot CO \cdot OK + J_2 + KCl + H_2O$$

15,875 g jodu odpowiada 1 g czynnego tlenu.

W środowisku obojętnym w temp. 0° związki alifatyczne i alicykliczne zawierające podwójne wiązanie utleniają się pod wpływem nadkwasów organicznych na odpowiednie tlenki

$$R{-}CH{=}CH{-}R' \xrightarrow{R \cdot CO \cdot O \cdot OH} R{-}CH\underset{O}{\diagdown\diagup}CH{-}R'$$

np. cykloheksen utlenia się z 67-proc. wydajnością na tlenek cykloheksenu; [B. Arbuzow, Michajłow, J. prakt. Chem. **127**, 97 (1930); M. Godchot, Bédos, Compt. rend. **174**, 461 (1922)]; odpowiednie tlenki tworzą również oktylen, alkohol allilowy; limonen daje jedno- i dwutlenek; [Prilężajew, Ber. **42**, 4811 (1909); Chem. Zentr. **1911**, I, 1279; Chem. Zentr. **1912**, II, 2090]. Styren tworzy tlenek fenyloetylenu; [Org. Synth. Coll. Voll. I, 494 (1946)].

W środowisku kwaśnym (np. w kwasie octowym) wspomniane połączenia utleniają się pod wpływem kwasu nadoctowego tworząc acetylowe pochodne bliźniaczych dioli (powstałych z tlenku przez acetolizę). Pochodne estrowe glikoli nie powstają podczas utleniania kwasem nadbensoesowym i jednonadftalowym [Boeseken, Schneider, J. prakt. Chem. **131**, 285 (1931)].

Aldehydy alifatyczne i aromatyczne utleniają się kwasem nadoctowym i nadbenzoesowym z bardzo dobrymi wydajnościami na kwasy karboksylowe [d'Ans, Ber. **48**, 1141 (1915)].

Czterooctan ołowiu

Czterooctan ołowiu otrzymuje się podczas ogrzewania minii z kwasem octowym i bezwodnikiem octowym [Dimroth, Schweitzer, Ber. **56**, 1375 (1923)]:

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH \longrightarrow Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 + 2Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + 4H_2O$$

Przepuszczając chlor przez mieszaninę reagującą uzyskuje się lepszą wydajność dzięki utlenieniu połowy dwuoctanu ołowiu powstałego w reakcji [Oesper, Deasy, J. Am. Chem. Soc. **61**, 972 (1939)]:

$$2Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + Cl_2 \longrightarrow Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 + PbCl_2$$

Reakcje z czterooctanem ołowiu przeprowadza się zazwyczaj w roztworze lod. kwasu octowego lub w postaci zawiesiny w benzenie. Jakkol-

wiek odczynnik ten bardzo łatwo ulega hydrolizie, to jednak w pewnych przypadkach stosuje się roztwory wodne [Baer, Grosheintz, Fischer, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2607 (1939); Baer, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1597 (1940)]. Szybkość reakcji w rozpuszczalnikach bezwodnych znacznie wzrasta po dodaniu wody lub alkoholu [Criegee, Büchner, Ber. **73**, 563 (1940)]. Oznaczenie czterooctanu ołowiu w kwasie octowym przeprowadza się jodometrycznie [Criegee, Craft, Rank, Ann. **507**, 159 (1933)]. Nadmiar czterooctanu ołowiu po zakończeniu reakcji usuwa się za pomocą gliceryny, glikolu lub kwasu szczawiowego. Czterooctan ołowiu podczas reakcji utleniania odszczepia dwie reszty acetoksylowe:

$$Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 \longrightarrow Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot O-$$

Reszty acetoksylowe mogą się albo przyłączać do wiązania etylenowego, albo też wymieniać atomy czynnego wodoru związków organicznych. Oprócz tych reakcji dla czterooctanu ołowiu charakterystyczne są następujące przemiany: przerwanie wiązania między węglami związanymi z grupami OH w α-glikolach, odwodornienie fenolów wielowodorotlenowych:

a. Reakcje przyłączenia reszt acetoksylowych do wiązania etylenowego:

$$\begin{array}{l} -CH \\ \| \\ -CH \end{array} \xrightarrow{Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_4} \begin{array}{l} -CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ -CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$$

Cyklopenten daje dwuoctany 1,2-cyklopentadioli [Dane, Eder, Ann. **539**, 207 (1939); anetol tworzy mieszaninę stereoizomerycznych pochodnych dwuacetoksylowych [Dimroth i inni, Ber. **56**, 1375 (1923); Criegee, Ann. **481**, 263 (1930)]. Reakcje tego typu mają często charakter wielokierunkowy i prowadzą do powstawania skomplikowanych mieszanin produktów.

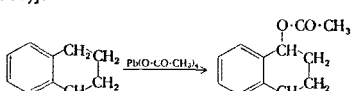
b. Reakcje wymiany czynnych atomów wodoru:

$$\begin{array}{l} \diagdown \\ -C-H \\ \diagup \end{array} \xrightarrow{Pb(O \cdot CO \cdot CH_3)_4} \begin{array}{l} \diagdown \\ -C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagup \end{array}$$

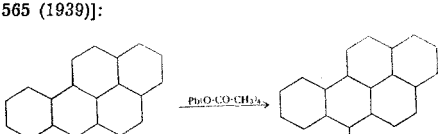
Ketony, estry α-ketonokwasów i kwasów α-dwukarboksylowych wymieniają uaktywnione przez sąsiedztwo grupy karbonylowej atomy wodoru na grupy acetoksylowe, np. aceton daje octan hydroksy- i dwuhydroksyacetonu; acetofenon — octan benzoilokarbinolu; malonian etylowy — acetylotartronian etylowy [Dimroth, Schweizer, Ber. **56**, 1375 (1923); Bak. Ann. **537**, 291 (1938)].

Łańcuchy boczne związków aromatycznych zostają zaatakowane w położeniu α, np. toluen, dwufenylometan i trójfenylometan tworzą odpowiednie octany alkoholi benzylowego, benzhydrolu i trójfenylokarbinolu; te-

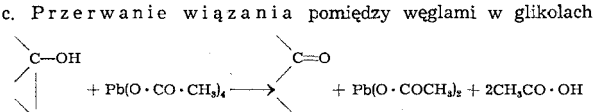
tralina tworzy produkt podstawienia w pierścieniu uwodornionym [Criegee Ann. **481**, 263 (1930)]:



Nieco trudniej ulega wymianie atom wodoru w nieuwodornionych układach aromatycznych o pierścieniach skondensowanych; antracen daje octan antranolu w warunkach drastyczniejszych od powyżej wymienionych związków; łatwiej natomiast reagują wielopierścieniowe układy skondensowane, np. 3,4-benzopiren i jego pochodne tworzą odpowiednie pochodne acetoksylowe [Fieser, Hershberg, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1893 (1938); **61**, 1565 (1939)]:

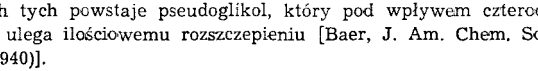


c. Przerwanie wiązania pomiędzy węglami w glikolach:



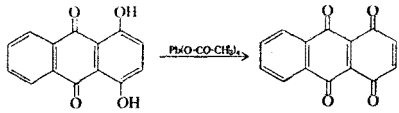
grupy wodorotlenowe zostają przy tym utlenione do grup karbonylowych; reakcja przebiega w łagodnych warunkach (rozcieńczone roztwory, temperatura pokojowa) z wydajnością ilościową [Criegee, Ber. **64**, 260 (1931); Criegee, Kraft, Rank, Ann. **507**, 159 (1933)].

Reakcję można rozszerzyć na α-ketonoalkohole i α-ketonokwasy, do środowiska reagującego należy jedynie dodać wody lub metanolu; w warunkach tych powstaje pseudoglikol, który pod wpływem czterooctanu ołowiu ulega ilościowemu rozszczepieniu [Baer, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1597 (1940)].



Czterooctan ołowiu rozrywa również łańcuch węglowy w glikozydach [McClenahan, Hockett, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2061 (1938); **61**, 1667 (1939)].

d. Reakcje odwodornienia. Pochodne hydrochinonu utleniają się pod wpływem czterooctanu ołowiu na chinony [np. z chinizaryny otrzymuje się 1,4,9,10-antradwuchinon; [Dimroth, Friedemann, Ber. **53**, 484 (1920)]:



Kwas nadjodowy (reakcja Malaprade'a)

Utlenianie kwasem nadjodowym $HJO_4 \cdot 2H_2O$ [otrzymywanie: Malaprade, Bull. soc. chim. France, **39**, 330 (1926)] odbywa się w roztworach wodnych, w metanolu, dioksanie lub kwasie octowym.

Kwas nadjodowy w porównaniu z czterooctanem ołowiu wykazuje w reakcjach utlenienia wybitniej wyrażoną wybiórczość. Podobnie jak czterooctan ołowiu kwas nadjodowy posiada zdolność rozrywania wiązania pomiędzy atomami węgla w 1,2-glikolach; pod wpływem kwasu nadjodowego reakcja ta przebiega w łagodniejszych warunkach. W przypadku alkoholi wielowodorotlenowych (np. gliceryny, mannitu) kwas nadjodowy przerywa wszystkie wiązania C—C; pierwszorzędowe grupy alkoholowe utleniają się na aldehyd mrówkowy, drugorzędowe grupy alkoholowe dają kwas mrówkowy (w odróżnieniu od kwasu nadjodowego, czterooctan ołowiu utlenia drugorzędowe grupy alkoholowe na dwutlenek węgla):

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{HJO_4} \begin{array}{l} H_2C{=}O \\ \\ H \cdot COOH \\ \\ H_2C{=}O \end{array} + 2HJO_3 + H_2O$$

Cukry w stosunku do kwasu nadjodowego zachowują się w sposób podobny jak hydroksyaldehydy: przerwaniu ulegają wszystkie wiązania C—C [Malaprade, Bull. soc. chim, France, **43**, 683 (1928); Fleury, Lange, Compt. rend **195**, 1395 (1932)], natomiast czterooctan ołowiu nie jest zdolny do rozerwania laktolowego pierścienia cukrów.

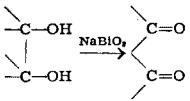
W porównaniu z czterooctanem ołowiu, kwas nadjodowy nie wykazuje zdolności przyłączania się do wiązań etylenowych, wymiany czynnych atomów wodoru, odwodorniania (z wyjątkiem odwodornienia hydrochinonu i jego pochodnych) — reakcji charakterystycznych dla czterooctanu ołowiu. Kwas nadjodowy nadaje się znakomicie do utleniania substancji rozpuszczalnych w wodzie i wymagających stosowania łagodnych warunków reakcji, np. degradacja skrobi za pomocą utlenienia może być dokonana w sposób pozwalający wyciągnąć wnioski co do jej budowy jedynie przez użycie kwasu nadjodowego [Jackson, Hudson, J. Am. Chem.

Soc. **59**, 2049 (1937); Caldwell, Hixon, J. Biol. Chem **123**. 595 (1938); Grangard, Michell, Purves, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1290 (1939)].

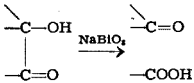
Bizmutan sodowy

Utlenianie bizmutanem sodowym $NaBiO_3$ [Rigby. J. Chem. Soc. **1950**, 1907] wykazuje podobne właściwości wybiórcze w stosunku do związków organicznych jak czterooctan ołowiu lub kwas nadjodowy. Utlenianie przeprowadza się w roztworach wodnych lub rozpuszczalnikach organicznych w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej.

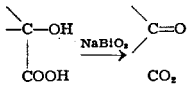
1,2-Glikole utleniają się na połączenia karbonylowe:



Acyloiny utleniają się na ketony i kwasy:



α-Hydroksykwasy utleniają się na połączenia karbonylowe:



Aldehydy są na ogół odporne na działanie utleniające bizmutanu sodowego.

Tlen atmosferyczny

Tlen atmosferyczny jest najtańszym czynnikiem utleniającym, toteż znalazł on szerokie zastosowanie w procesach technologicznych. Utlenianie za pomocą tlenu powietrza sprawia liczne trudności związane z kontrolowaniem przebiegu często wielokierunkowej reakcji. Utlenianie przeprowadza się w obecności katalizatorów (soli ceru, kobaltu, miedzi, manganu, wanadu, uranu, żelaza) i w wyższej temperaturze. Stosowanie wyższych temperatur zmusza niekiedy do przeprowadzania procesu utleniania w fazie gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym albo pod ciśnieniem zwiększonym.

Niższe parafiny utleniane w fazie gazowej dają mieszaninę niższych alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów karboksylowych [Newitt, Schmidt, J. Chem. Soc. **1937**, 1665; Wiezevich, Frolich, Ind. Eng. Chem. **26**, 267 (1934)].

Wyższe parafiny utleniają się w fazie ciekłej w obecności katalizatorów (soli Mn, Cu, Fe Cr, V) w temp. 100—160° na skomplikowaną mieszaninę produktów, w której przeważają wyższe kwasy tłuszczowe [Oil Gas J. **164**, nr 7, 130; nr 8, 145; nr 9, 69 (1945)].

Metanol utleniany w fazie gazowej nad katalizatorem miedziowym tworzy aldehyd mrówkowy [Loew, Ber **20**, 144 (1887)].

Etanol daje mieszaninę aldehydu octowego i kwasu octowego [Fuchs, pat. am. 1 956 440 (1934)]. Etanol w fazie ciekłej utlenia się w obecności Mycoderma aceti [Patridge, Ind. Eng. Chem. **23**, 488 (1931)] albo katalizatorów metalicznych (Pt, Cr, Co) na kwas octowy [Hull, pat. am. 2 287 803 (1942); 2 353 157 (1944); 2 353 159 (1944); 2 353 160 (1944)].

Aldehydy utleniają się na kwasy, np. aldehyd octowy wobec octanów metali ósmej grupy daje z 88—95-proc. wydajnością kwas octowy [Hull, Marshall, pat. am. 2 367 501)].

Benzen utlenia się na kwas maleinowy [Weiss, Downs, Ind. Eng. Chem. **12**, 228 (1920); **15**, 965 (1923)].

Toluen daje mieszaninę aldehydu benzoesowego, kwasu benzoesowego, maleinowego antrachinonu [Maxted, J. Soc. Chem. Ind. (London), **47**, 101 (1928)].

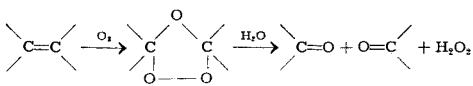
Naftalen w obecności pięciotlenku wanadu w temp. 450° pod zwykłym ciśnieniem utlenia się na bezwodnik ftalowy (90-95-proc. wydajność) [pat. niem. 347 610; 379 822; J. Ind. Chem. Soc. **11**, 185 (1934); 14, 185 (1937)].

Jako przykłady utleniania tlenem atmosferycznym w rozpuszczalniku mogą służyć: utlenienie cykloheksanu w roztworze kwasu octowego (wobec soli Co, Cu, Mn, U) na cykloheksanol i cykloheksanon [pat. am. 2 223 500 (1940); 2 285 914 (1942)] lub kwas adypinowy [Machinskaja, Wiesiołowskaja, Ż. prikł. Chim. **17**, 377 (1944)]. Innym przykładem tego typu utlenienia jest otrzymanie werbenolu i werbenonu przez działanie tlenem na α-pinen w obecności abietynianu kobaltowego [Dupont, Zacharewicz, Bull. soc. chim. France, **2**, 537 (1935)].

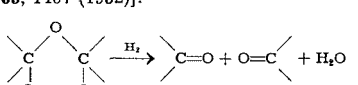
Ozon

Ozon prawie wyłącznie stosuje się do utleniania związków nienasyconych w celu otrzymywania aldehydów i ketonów, których nie można uzyskać za pomocą innych metod, oraz w celu ustalania położenia wiązania etylenowego i budowy związków nienasyconych. Ozonolizę wiązania etylenowego przeprowadza się za pomocą wprowadzania ozonu [otrzymywanie ozonu: Org. Synth. **26**, 63 (1946)] do roztworu związku nienasyconego w czterochlorku węgla, ligroinie, kwasie octowym. Ozon przyłącza się do wiązania etylenowego tworząc nietrwałe, wybuchowe ozonki,

które pod działaniem wody łatwo ulegają rozkładowi na aldehydy lub ketony:



Lepszą metodą rozkładu ozonków jest ich katalityczne uwodornienie w obecności palladu osadzonego na węglanie wapniowym [F. G. Fischer, Düll, Ertel, Ber. **65**, 1467 (1932)]:



Dwutlenek ołowiu

$$\underset{239\ g}{PbO_2} \longrightarrow \underset{223\ g}{PbO} + \underset{16\ g}{O}$$

239 g (1 mol) dwutlenku ołowiu dostarcza 16 g czynnego tlenu.

Dwutlenku ołowiu używa się niemal wyłącznie w celu utlenienia leukozasad barwników szeregu trójfenylometanu:

$$Ar_3C{-}H \xrightarrow{PbO_2} Ar_3C{-}OH$$

Dwutlenek ołowiu stosuje się zazwyczaj w postaci pasty [Fierz-David, Operationen der Farbenchemie, 1943, 133, 374] w słabo kwaśnym środowisku.

Aminy aromatyczne oraz o- i p-dwufenole utleniają się do chinonów [np. anilina tworzy chinon z 85-proc. wydajnością; Willstätter, Ber. **42**, 2147 (1909)].

Pirokatechina utleniana dwutlenkiem ołowiu otrzymanym przez działanie wody na czterooctan ołowiu tworzy o-chinon [Kuhn, Hammer, Chem. Ber. **83**, 413 (1950)].

Dwutlenek selenu

$$\underset{111\ g}{SeO_2} \longrightarrow \underset{79\ g}{Se} + \underset{32\ g}{2\,O}$$

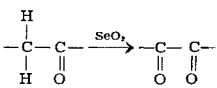
111 g (1 mol) dwutlenku selenu dostarcza 32 g czynnego tlenu.

Dwutlenek selenu rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, toteż utlenianie przeprowadza się zazwyczaj we wrzącym roztworze alkoholowym lub dioksanowym. Wskazówką pomyślnego przebiegu utlenienia jest wytrącanie się czerwonego osadu selenu z mieszaniny reagującej. Dwutlenek selenu daje się zregenerować z wydzielonego w reakcji selenu przez utlenienie kwasem azotowym albo w strumieniu tlenu [Inorgan. Synt. I, 117 (1939); II, 127 (1950)]. Otrzymywanie dwutlenku selenu ze

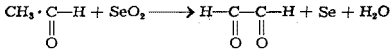
względu na możliwość wybuchu należy wykonywać ostrożnie i ściśle według wskazówek przepisu. Dwutlenek selenu oczyszcza się przez sublimację.

Działanie utleniające dwutlenku selenu odznacza się cennymi właściwościami wybiórczymi; ważniejsze typowe reakcje utleniania za pomocą tego odczynnika są następujące:

a. Utlenianie związków zawierających grupy metylenową lub metylową związaną z grupą karbonylową aldehydów i ketonów na α-ketoaldehydy lub α-dwuketony:



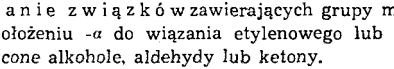
Na przykład aldehyd octowy utlenia się na glioksal [Riley i inni, J. Chem. Soc. **1932**, 1875]:



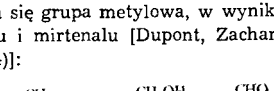
Aceton tworzy metyloglioksal [Mielnikow, Usp. chim. **5**, 443 (1936)], cyklopentanon daje cyklopentadion [Riley i inni, l. c.], cholestanon-3 tworzy cholestan-2,3-dion [Stiller, Rosenheim, J. Chem. Soc. **1938**, 353].

b. Utlenianie związków zawierających grupy metylenową lub metylową w położeniu -α do wiązania etylenowego lub acetylenowego na α, β-nienasycone alkohole, aldehydy lub ketony.

Na przykład 2-metylobuten-2 utlenia się na 2-metylobuten-2-ol-1:

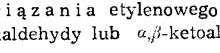


W pinenie utlenia się grupa metylowa, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę mirtenolu i mirtenalu [Dupont, Zacharewicz, Dulou, Compt. rend. **198**, 1699 (1934)]:



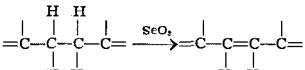
Chinaldyna daje aldehyd chinolinowy [Monti, Chem. Zentr. **1934**, I, 3857, α-pikolina tworzy kwas pikolinowy [Henze, Ber. **67**, 750 (1934)].

c. Utlenianie wiązania etylenowego lub acetylenowego na α, β-dwuketony, α, β-dwualdehydy lub α,β-ketoaldehydy:

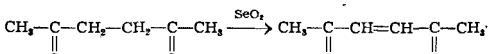


Na przykład etylen i acetylen utleniają się na glioksal [Riley i inni, J. Chem. Soc. **1932**, 1875], stilben i tolan dają dwubenzoil [Postowski, Ługowkin, Ber. **68**, 852 (1935)], ester maleinowy daje ester dwuketobursztynowy [Astin, Moulds, Riley, J. Chem. Soc. **1934**, 1650].

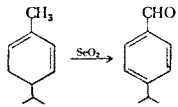
d. Odwodornienie związków zawierających wiązania podwójne w położeniu 1,4- z utworzeniem układu wiązań sprzężonych:



Na przykład acetonyloaceton tworzy dwuacetyloetylen [Armstrong, Robinson, J. Chem. Soc. **1934**, 1650]:



Felandren utlenia się na aldehyd kuminowy [Borgwardt, Schwenk, J. Chem. Soc. **56**, 1185 (1934)]:



Chromian trzeciorzędowego butylu

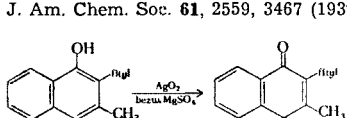
Odczynnik ten odzuaczający się cennymi właściwościami wybiórczymi przyrządza się przez dodanie CrO_3 do nadmiaru trzeciorzędowego butanolu, rozpuszczenie powstałego osadu krystalicznego o barwie pomarańczowej w niepolarnym rozpuszczalniku organicznym i osuszenie roztworu za pomocą siarczanu sodowego [Oppenauer, Oberrauch, Anales asoc. quim. argentina, **37**, 246 (1949); Chem. Abstr. **1950**, 3871c]. Roztwór zawierający nadmiar trzeciorzędowego butanolu utlenia ilościowo pierwszorzędowe alkohole na aldehydy; wiązanie wielokrotne pozostaje nienaruszone z wyjątkiem wiązania etylenowego β-nienasyconych alkoholi. Dodatek bezwodnika kwasu karboksylowego do roztworu chromianu trzeciorzędowego butylu wzmaga jego czynność utleniającą; pierwszorzędowe alkohole utleniają się bardzo szybko, przy czym następuje wybuch; grupy metylenowe w α-położeniu do wiązania podwójnego utleniają się na grupy karbonylowe (np. cykloheksen utlenia się na mieszaninę p-chinonu i cykloheksenonu; octan cholesterylu — na octan 7-ketocholesterylu z 92-proc. wydajnością [Oppenauer, Oberrauch, l. c.].

Tlenek srebrowy

$$\underset{232\ g}{Ag_2O} \longrightarrow \underset{216\ g}{2\,Ag} + \underset{16\ g}{O}$$

232 g (1 mol) tlenku srebra odpowiada 16 g czynnego tlenu.

Tlenek srebra przyrządza się z azotanu srebrowego i roztworu wodorotlenku sodowego; wytrącony tlenek rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku tworząc wodorotlenek aminosrebrowy $Ag(NH_3)_2OH$ łatwo rozpuszczalny w wodzie; roztworu tego używa się do utleniania [Tollens, Ber. **15**, 1635, 1828 (1882)]; roztwór przyrządzony z 12 g $AgNO_3$, 20 g NaOH i 52 ml 25-proc. amoniaku odpowiada 0,564 g czynnego tlenu. Aldehydy pod wpływem tego odczynnika utleniają się w temperaturze pokojowej na kwasy (np. mirtenal — na kwas mirtenowy; patrz prep. **265**). W niektórych przypadkach utlenianie zachodzi jedynie w środowisku bezwodnym [otrzymanie bezwodnego tlenku srebra: Willstätter, Pfannenstiel, Ber. **37**, 4744 (1904)]. W bezwodnym roztworze eterowym fenole wielowodorotlenowe utleniają się na chinony [np. pirokatechina daje o-chinon; Willstätter, Pfannenstiel, l. c.; hydrochinon witaminy K_1 utlenia się na witaminę K_1; Fieser, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2559, 3467 (1939)]:



Witamina K_1

Nadtlenek wodoru

$$\underset{34\ g}{H_2O_2} \longrightarrow \underset{18\ g}{H_2O} + \underset{16\ g}{O}$$

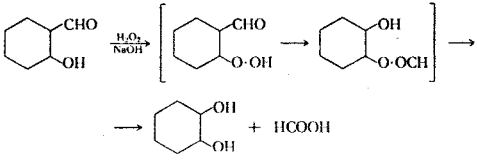
34 g nadtlenku wodoru dostarcza 16 g czynnego tlenu.

Utlenianie przeprowadza się za pomocą wody utlenionej o rozmaitym stężeniu w środowisku obojętnym, zasadowym i kwaśnym.

a. Utlenianie w środowisku obojętnym. Wielowodorotlenowe alkohole alifatyczne utleniają się za pomocą ok. 20-proc. nadtlenku wodoru wobec siarczanu żelazawego na hydroksyaldehydy [np. glikol etylenowy tworzy aldehyd glikolowy; gliceryna — aldehyd glicerynowy; mannit — mannozę; [Fenton, Jackson, J. Chem. Soc. **75**, 575 (1899)].

b. Utlenianie w środowisku zasadowym [Reakcja Dakina, Am. Chem. J. **42**, 477 (1909)]. Zazwyczaj stosuje się 3-proc. nadtlenek wodoru w roztworze zasadowym w temperaturze zbliżonej do pokojowej; o- i p-hydroksy pochodne aldehydów i metyloketonów aromatycznych wymieniają grupę aldehydową lub acetylową na grupę wodoro-

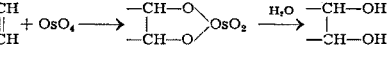
tlenową [np. aldehyd salicylowy utlenia się na pirokatechinę; v. Wacek, Eppinger, Ber. **73**, 644 (1940)]:



c. Utlenianie w środowisku kwaśnym. 30-proc. nadtlenek wodoru w kwasie octowym utlenia olefiny na glikole [np. cykloheksen tworzy 1,2-cykloheksanodiol; Meerwein, Chem. Zentr. **1933**, I, 4038]. Węglowodory aromatyczne utleniają się na chinony [np. 2-metylonaftalen i antracen tworzą p-chinony; Arnold, Larson, J. Org. Chem. **5**, 250 (1940)]. Mieszanina 30-proc. nadtlenku wodoru i kwasu azotowego ($d = 1{,}26$) w kwasie octowym szczególnie dobrze nadaje się do utleniania nitrozopochodnych aromatycznych na związki nitrowe [Kuhn, von Klaveren, Ber. **71**, 779 (1938)].

Czterotlenek osmu

Ze względu na koszt i silną toksyczność czterotlenek osmu [Criegee, Ann. **522**, 75 (1936)] stosuje się jedynie w przypadkach specjalnych. Reakcją charakterystyczną czterotlenku osmu jest utlenianie wiązania etylenowego na układ glikolowy. Zaletami tej metody są duża wydajność, brak reakcji ubocznych i łagodne warunki reakcji. Utlenienie przeprowadza się w bezw. eterze [Butenandt i inni, Ber. **72**, 1112 (1939); Reich, Sutter, Reichstein, Helv. Chim. Acta, **23**, 170 (1940)] albo w dioksanie [Serini i inni, Ber. **71**, 1362 (1938)]; **72**, 391 (1939)] w temperaturze pokojowej. Czterotlenek osmu przyłącza się najpierw do wiązania etylenowego tworząc ester osmowy; w drugim etapie przemiany poddaje się ester hydrolizie za pomocą formaliny w środowisku zasadowym lub za pomocą roztworu wodnego kwasu askorbinowego [Reich, Sutter, Reichstein, l. c.] w temperaturze pokojowej:

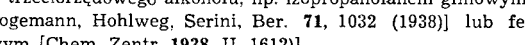


otrzymuje się glikol, a czterotlenek osmu można całkowicie zregenerować. Utlenianie czterotlenkiem osmu znalazło szerokie zastosowanie w pracach nad hormonami [Serini i inni; Butenandt i inni; Reich, Sutter, Reichstein, l. c.].

Reakcja Oppenauera

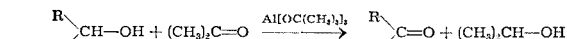
Reakcja Oppenauera [Rec. trav. chim. **56**, 137 (1937)] polega na utlenianiu drugorzędowych alkoholi; przeprowadza się ją w sposób następujący: alkohol użyty do utlenienia ogrzewa się w roztworze benzenowym z trzeciorzędowym butanolanem glinowym oraz acetonem [otrzymywanie trzeciorzędowego butanolanu glinowego — Adkins, Cox, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1158 (1938)]; butanolan glinowy można zastąpić pochodną glinową innego trzeciorzędowego alkoholu, np. izopropanolanem glinowym [Inhoffen, Logemann, Hohlweg, Serini, Ber. **71**, 1032 (1938)] lub fenolanem glinowym [Chem. Zentr. **1938**, II, 1612)].

Reakcja przebiega pomiędzy pochodną glinową utlenianego alkoholu powstałą przez wymianę z trzeciorzędowym butanolanem glinowym a acetonem. Aceton w tym przypadku jest akceptorem wodoru (można go z powodzeniem zastąpić innym ketonem, np. cykloheksanonem lub chinonem). Reakcja Oppenauera jest odwracalna i stanowi odwrócenie metody redukcji Meerweina-Ponndorfa:



W celu przesunięcia równowagi na prawą stronę równania należy użyć acetonu w dużym nadmiarze.

W alkoholach nienasyconych poddanych reakcji Oppenauera wiązanie podwójne zostaje zachowane; należy się jednak liczyć z możliwością przesunięcia wiązania etylenowego w położenie sprzężone do nowopowstałej mii sterydów.

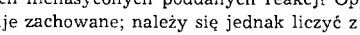


Wydajność reakcji Oppenauera jest bardzo dobra, a warunki, w których przeprowadza się doświadczenia, łagodne. W przypadku gdy substrat lub produkt reakcji rozkłada się podczas ogrzewania, reakcję przeprowadza się w temperaturze pokojowej [Reichstein, Euw, Helv. Chim. Acta, **23**, 136 (1940)].

Reakcja Oppenauera znalazła szczególnie szerokie zastosowanie w chemii sterydów.

250. KWAS IZOMASŁOWY

Opracował M. Leplawy



Odczynniki		Aparatura	
Alkohol izobutylowy (*tw.* 107—109°)	37,1 g	Kolba kulista	4 l
		Mieszadło mechaniczne	

Nadmanganian potasowy	130 g	Wkraplacz	
Węglan sodowy, roztwór		Rozdzielacz	500 ml
10-proc.	100 g	Lejek sitowy	
Kwas siarkowy 50-proc.	100 g	Kolba ssawkowa	
Eter	120 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Siarczan magnezu bezw.		Zestaw do destylacji zwykłej	

37,1 k (0,5 mola) alkoholu izobutylowego oraz 100 g 10-proc. wodnego roztworu węglanu sodowego umieszcza się w kolbie poj. 4 l, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr. Następnie energicznie mieszając wkrapla się w ciągu 4—5 godz. roztwór 103 g $KMnO_4$ w 2,5 l wody. Kolbę umieszcza się w łaźni z wodą i lodem utrzymując temp. mieszaniny reagującej w granicach 12—15°. Po wkropleniu nadmanganianu potasowego ziębi się zawartość kolby do temp. 2° i pozostawia na noc. Zawartość kolby osiąga temperaturę pokojową i reakcja utleniania jest skończona, co można poznać po odbarwieniu nadmanganianu potasowego (*1*).

Wydzielony osad dwutlenku manganu odsącza się na lejku sitowym, a przesącz zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok. 150 ml. Roztwór z kolby destylacyjnej przelewa się do rozdzielacza, zakwasza 100 g 50-proc. H_2SO_4 i ekstrahuje trzema porcjami eteru po 40 ml. Wyciąg eterowy suszy się siarczanem magnezowym. Eter oddestylowuje się na łaźni wodnej, a potem destyluje pozostałość zbierając frakcję o *tw.* 150—158°. Frakcję tę destyluje się ponownie zbierając destylat w granicach temp. 153—155°.

Wydajność: 32—33,5 g (73—76% wyd. teor.). Kwas izomasłowy jest bezbarwną cieczą o odrażającym zapachu; *tw.* 154,5°.

Uwagi

1. Gdyby odbarwienie nie nastąpiło, należy mieszać do zaniku barwy malinowej.

Metody otrzymywania

Kwas izomasłowy otrzymuje się przez utlenianie alkoholu izobutylowego nadmanganianem potasowym wobec wodorotlenku sodowego [Fournier, Bull. soc. chim. [4] **5,** 920 (1909); Compt rend. **144,** 332 (1907)] lub dwuchromianem potasowym wobec rozc. kwasu siarkowego [Pierre, Puchot, Ann. Chim. Phys. [4] **28,** 366 (1915)], a także przez ogrzewanie w temp. 190° kwasu dwumetylomalonowego [Just, Monatsh. **17,** 83 (1896)] oraz przez hydrolizę cyjanku izopropylowego wodorotlenkiem potasowym [Markownikow, Ann. **138,** 361 (1866)].

251. KWAS WALERIANOWY

Opracował J. Kulesza

$$3\,CH_3(CH_2)_2CH_2OH + 4\,KMnO_4 \longrightarrow 3\,CH_3(CH_2)_3COOK + 4\,MnO_2 + KOH + 4\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Nadmanganian potasowy	120 g	Kolba kulista z szeroką szyją	1,5 l
Wodorotlenek sodowy	21,5 g	Kolba ssawkowa	
Alkohol amylowy	50 g	Mieszadło mechaniczne	
Siarczan sodowy bezw.	20 g	Wkraplacz	100 ml
Kwas siarkowy 50-proc.	130 g	Rozdzielacz	250 ml
Czterochlorek węgla	60 g	Kolba destylacyjna	150 ml
		Chłodnica Liebiga	
		2 kolby stożkowe	
		Łaźnia wodna	
		Lejek sitowy	
		Termometr 250°	

W kolbie kulistej z szeroką szyją, poj. 1,5 l, przyrządza się mieszaninę 120 g (0,76 mola) sproszkowanego nadmanganianu potasowego i roztworu 21,5 g (0,53 mola) wodorotlenku sodowego w 50 ml wody, po czym mieszając mechanicznie wkrapla się powoli 50 g (0,57 mola) alkoholu amylowego (*1*). W czasie dodawania alkoholu do mieszaniny reakcyjnej należy wprowadzać małymi porcjami drobno potłuczony lód (ok. 800 g) w ten sposób, aby temperatura reakcji utrzymywała się w granicach 18—24°. Wkraplanie alkoholu trwa ok. 1,5 godz. Po upływie tego czasu należy jeszcze kontynuować mieszanie w ciągu 1 godz. Po 12 godz. wytworzony dwutlenek manganu odsącza się na lejku sitowym, przemywa 40 ml ciepłej wody, przesącz odparowuje się na łaźni wodnej do objętości ok. 150 ml, następnie oziębia się i zakwasza 130 g zimnego 50-proc. kwasu siarkowego do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Po oddzieleniu w rozdzielaczu górnej warstwy kwasu walerianowego, z pozostałego roztworu wodnego ekstrahuje się trzykrotnie resztę kwasu, biorąc po 20 g czterochlorku węgla; otrzymany ekstrakt łączy się z oddzielonym kwasem i suszy 20 g bezw. siarczanu sodowego. Po odpędzeniu rozpuszczalnika destyluje się kwas walerianowy w temp. 184—187°.

Wydajność: 41 g (70,8% wyd. teor.).

Uwagi

1. W analogiczny sposób otrzymuje się kwas izowalerianowy z alkoholu izoamylowego (B. Bobrański i R. Klimek, Podręcznik Organicznej Preparatyki Chemicznej, Warszawa 1935).

Metody otrzymywania

Kwas walerianowy otrzymuje się przez utlenienie alkoholu amylowego za pomocą zasadowego roztworu nadmanganianu potasowego [H. Fournier, Bull. soc. chim. (*4*) **5**, 923 (1909)] lub kwaśnego roztworu

dwuchromianu sodowego [A. I. Vogel, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, 351 (1948)]; przez redukcję kwasu lewulinowego jodowodorem [E. A. Kehrer, B. Tollens. Ann. **206**, 236 (1881)], amalgamatem sodowym [L. Wolff, Ann. **208**, 104 (1881)] lub przez elektrolityczną redukcję [J. Tafel, B. Emmert, Z. Elektrochem. **17**, 570 (1911)]; przez redukcję γ-laktonu kwasu walerianowego za pomocą jodowodoru i fosforu [R. Fittig, M. Rühlmann. Ann. **226**, 346 (1884)]; z cyjanku sodowego i 1-bromobutanu [R. Adams. C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **42**, 312 (1920)].

252. p-NITROACETOFENON

Opracował J. Wolf

$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CH_3 \xrightarrow[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]{KMnO_4} p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$$

Odczynniki		Aparatura
p-Nitroetylobenzen (patrz **23**)	15,1 g	Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Azotan magnezowy sześciowodny	50 g	Mieszadło mechaniczne Chłodnica zwrotna
Nadmanganian potasowy	25 g	Lejek sitowy

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną, wlewa się roztwór 50 g (0,194 mola) azotanu magnezowego sześciowodnego w 200 ml wody i 15,1 g (0,1 mola) p-nitroetylobenzenu. Do tej mieszaniny ogrzanej do temp. 60° mieszając bardzo energicznie wsypuje się porcjami 25 g (0,16 mola) dobrze sproszkowanego nadmanganianu potasowego i dodaje następną porcję po odbarwieniu roztworu. Po dodaniu całkowitej ilości $KMnO_4$ miesza się jeszcze przez 2 godz. utrzymując przez cały czas temperaturę ok. 60°. Mieszaninę ogrzewa się następnie do temp. 90° i szybko sączy na gorąco przez duży lejek sitowy, a osad dwutlenku manganu przemywa dokładnie małą ilością wrzącej wody. Przesącz zawiera olej, który po oziębieniu krzepnie. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność: 6,5—7 g (42% wyd. teor.) jasnożółtego produktu o *tt.* 78—80°.

Metody otrzymywania

p-Nitroacetofenon można otrzymać z chlorku p-nitrobenzoilu i estru acetylooctowego [Needham, Perkin, J. Chem. Soc. **85**, 148 (1904)], z metylofenylokarbinolu przez nitrowanie i utlenianie [Ford-Moore, Rydon, J. Chem. Soc. **1946**, 679], z etylobenzenu przez nitrowanie i działanie trzeciorzędowym azotynem butylu [Ford-Moore, l. c.], z chlorku p-nitrobenzoilu i estru malonowego [Walker, Hauser, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1386 (1946)], z nitroetylobenzenu przez utlenianie powietrzem w obecności

katalizatorów [Emerson, Heyd, J. Am. Chem. Soc. **69**, 706 (1947)]. Podana metoda jest oryginalna [Wolf, Przemysł Chem. 1952, 5; pat. polski 35876].

253. KWAS TEREFTALOWY

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa

$$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} p\text{-}HOOC \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Metyloacetofenon	25 g	Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
Kwas azotowy (1,42)	63 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	8,7 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Nadmanganian potasowy	75 g		
Kwas siarkowy stęż.	27 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Zlewka	750 ml

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 63 ml (1 mol) stęż. (d = 1,42) kwasu azotowego, 250 ml wody i 25 g (0,18 mola) p-metyloacetofenonu. Następnie uruchamia się mieszadło i ogrzewa przez 8 godz. palnikiem utrzymując ciecz w stanie lekkiego wrzenia. Po oziębieniu osad sączy się na lejku sitowym, przemywa 75 ml zimnej wody i dokładnie wyciska. Wilgotny produkt umieszcza się w kolbie z trzema szyjami, poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną, zadaje roztworem 8,7 g wodorotlenku sodowego w 250 ml wody i mieszając ogrzewa do wrzenia. Następnie wprowadza się 75 g (0,47 mola) nadmanganianu potasowego, porcjami po 5 g, tak aby ciecz wrzała bez ogrzewania (*1*). Po dodaniu całej ilości nadmanganianu ogrzewa się mieszaninę na siatce przez 2 godz. pod chłodnicą zwrotną i sączy na lejku sitowym (*2*). Osad dwutlenku manganu przemywa się na sączku 150 ml wrzącej wody, połączone przesącze przenosi się do zlewki poj. 750 ml, ogrzewa do temp. 90° i zakwasza wlewając cienkim strumieniem oziębiony roztwór 27 ml stęż. kwasu siarkowego w 100 ml wody. Wytrąca się bezbarwny osad kwasu tereftalowego; po oziębieniu osad sączy się na lejku sitowym, przemywa biorąc trzykrotnie po 50 ml zimnej wody i suszy na łaźni wodnej.

Wydajność: ok. 20 g (ok. 64% wyd. teor.).

Produkt sublimuje w temp. ok. 300° (*3*).

Uwagi

1. Nadmanganian potasowy wprowadza się przez trzeci otwór, otwierając go tylko na krótką chwilę.

2. Jeżeli roztwór zawiera jeszcze małą ilość niezużytego nadmanga-

nianu, należy dodać dla odbarwienia 10—15 ml alkoholu lub kilka kryształków kwasu szczawiowego.

3. Kwas tereftalowy jest bardzo trudno rozpuszczalny: małe ilości można krystalizować z kwasu octowego. Inny sposób oczyszczania polega na rozpuszczeniu kwasu w rozc. wodorotlenku sodowym i strąceniu kwasem.

Metody otrzymywania

Patrz prep. **254**.

254. KWAS TEREFTALOWY I TEREFTALAN METYLOWY

Opracowała J. Wąsowska

$$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O} p\text{-}C_6H_4(COOH)_2 \xrightarrow{PCl_5} p\text{-}C_6H_4(COCl)_2 \xrightarrow{CH_3OH} p\text{-}C_6H_4(COOCH_3)_2$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Cymen techniczny (*tw.* 171—174°)	35 g	Kolby kuliste	2 1 i 250 ml
Dwuchromian potasowy	360 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	580 g	Chłodnica Liebiga	
Pięciochlorek fosforu	60 g	Lejek sitowy	
Alkohol metylowy bezw.	260 g	Kolba ssawkowa	
Wodorotlenek sodowy	10 g	Kolba stożkowa	
Kwas solny stęż.	30 ml	Lejek powietrzny	
		Wkraplacz	200 ml
		Zestaw do destylacji z parą wodną	

A. Kwas tereftalowy

W kolbie kulistej poj. 2 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 360 g (1,22 mola) dwuchromianu potasowego, 580 ml wody i 35 g (0,26 mola) p-cymenu. Wstrząsając kolbą wlewa się z wkraplacza cienkim strumieniem 150 g stęż. kwasu siarkowego; zawartość kolby przybiera barwę ciemnoceglastą. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni powietrznej do lekkiego wrzenia w ciągu 1—1,5 godz. aż do rozpuszczenia dwuchromianu, następnie wkrapla się 430 g stęż. kwasu siarkowego regulując ogrzewanie i dopływ kwasu w ten sposób, aby reakcja nie zachodziła zbyt gwałtownie. Wkraplanie kwasu trwa 3—4 godz. Kolbę ogrzewa się dalej tak, aby jej zawartość lekko wrzała. Po upływie kilku godzin tworzy się na ściankach kolby osad, którego ilość zwiększa się w miarę ogrzewania. Po 15—18 godz. ogrzewania, gdy zawartość kolby zabarwi się na kolor ciemnozielony, reakcja jest ukończona. W celu odpędzenia niezmienionego p-cymenu destyluje się mieszaninę reakcyjną z parą wodną tak długo, aż w destylacie zniknie zapach p-cymenu (ok. 300 ml destylatu).

Zawartość kolby rozcieńcza się 200 ml wody i sączy przez lejek si-

towy; osad na sączku przemywa się kilkakrotnie zimną wodą i suszy na talerzu, a następnie w suszarce w temp. 105°.

Wydajność: 20,5—21,5 g surowego kwasu tereftalowego (47—50% wyd. teor.).

B. Tereftalan metylowy

Surowy kwas tereftalowy, który zawiera zwykle pewne ilości kwasu p-toluilowego, oczyszcza się najlepiej przez przeprowadzenie go w krystaliczny ester metylowy.

21,5 g kwasu (0,13 mola) ogrzewa się na łaźni wodnej z 60 g (0,29 mola) pięciochlorku fosforu w kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Reakcja rozpoczyna się po upływie 5—10 min. (wydzielanie chlorowodoru); po dalszych 20 min. zawartość kolby całkowicie się upłynnia. Ogrzewa się dalej na wrzącej łaźni aż chlorowodór przestanie się wydzielać (ok. 30 min.), następnie oziębia się w wodzie z lodem, przy czym produkt reakcji zestala się. Do masy krystalicznej wkrapla się (bez chłodzenia) przez chłodnicę zwrotną 140 g (4.4 mola) bezw. alkoholu metylowego. Po wkropleniu ok. 50 ml zawartość kolby, która początkowo upłynniła się, krzepnie na masę złożoną z łuskowatych kryształków. Po dodaniu całej ilości alkoholu masę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 30 min. na wrzącej łaźni, następnie oziębia w wodzie z lodem i wydzielony osad zbiera na lejku sitowym. Z przesączu oddestylowuje się alkohol do obj. 40—50 ml, pozostałość oziębia się, wydzielony osad (kilka gramów) odsącza i łączy z główną porcją.

Surowy ester odciska się na talerzu niepolewanym, a następnie wygotowuje przez 30 min. z 130 ml bezw. alkoholu metylowego na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (*1*), następnie chłodzi w wodzie z lodem, zbiera ester na lejku sitowym i przemywa trzykrotnie (po 10 ml) zimnym alkoholem metylowym. Po odciśnięciu na talerzu ester suszy się w suszarce w temperaturze 80°.

Wydajność: 18,5—19,5 g tereftalanu metylowego o *tt.* 141—142°.

Z przesączu — zagęszczając go do małej objętości — można jeszcze uzyskać 1,5—2 g estru, który po odsączeniu oczyszcza się jak poprzednio przez wygotowanie z 15—20 ml alkoholu.

Łączna wydajność estru: 20—21 g (80—84% wyd. teor. w stosunku do kwasu tereftalowego).

Ester hydrolizuje się w sposób następujący:

W kolbie kulistej poj. 300 ml ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia 20 g (0,1 mola) tereftalanu metylowego z roztworem 10 g (0,25 mola) wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 180 ml wody. Ester stopniowo rozpuszcza się, po upływie 15 min. powstaje przezroczysty roztwór. Ogrzewa się jeszcze w ciągu 15 min., następnie

usuwa chłodnicę zwrotną, kolbę zamyka korkiem z zagiętą rurką połączoną z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje alkohol metylowy. Odbiera się ok. 25 ml destylatu. Gorącą jeszcze pozostałość zakwasza się ostrożnie gorącym rozc. (1 : 1) kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Po oziębieniu do temperatury pokojowej odsącza się kwas tereftalowy na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na talerzu a następnie w suszarce.

Wydajność: 15—15,5 g (90—93% wyd. teor. w stosunku do estru). Kwas tereftalowy ogrzewany nie topi się, lecz sublimuje w temperaturze około 300°.

Uwagi

1. Tereftalan metylowy rozpuszcza się w alkoholu metylowym na zimno bardzo słabo, natomiast ester metylowy kwasu p-toluilowego znacznie lepiej.

Metody otrzymywania

Kwas tereftalowy otrzymuje się przez utlenianie p-cymenu dwuchromianem potasowym w roztworze kwasu siarkowego [Bogert, Harris, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1680 (1919)] lub z nieoczyszczonego ksylenu przez utlenienie go nadmanganianem potasowym i wydzielenie tworzącego się równocześnie kwasu izoftalowego za pomocą soli barowych [Smith, J. Am. Chem. Soc. **43**, 1920 (1921)], jak również przez kolejne utlenienie 4-metyloacetofenonu kwasem azotowym i nadmanganianem potasowym [Koelsh, Org. Synth. **26**, (1946), 95].

255. ALDEHYD OCTOWY

Opracował K. Okoń

$$CH_3 \cdot CH_2OH \xrightarrow[CrO_3]{[O]} CH_3 \cdot CHO \xrightarrow{NH_3} [CH_3 \cdot CH(OH)NH_2]_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 \cdot CHO$$

Odczynniki

Eter bezw.	300 ml
Alkohol etylowy	125 ml
Kwas siarkowy stęż. (210 ml)	378 g
Dwuchromian sodowy	200 g
Chlorek wapniowy	
Amoniak z butli	30—33 l
Dwutlenek węgla z butli	

Aparatura

Kolba kulista z długą szyją ze skośną rurką boczną (lub kolba kulista z odpowiednią nasadką)	1,5 l
Wkraplacze	500 i 125 ml
Chłodnica Liebiga dług.	60—80 cm
Chłodnica spiralna	
2 U-rurki	
2 Płuczki	250 ml
Termometr od — 100° do + 100°	
Kolba stożkowa	500 ml
Lejek sitowy ⌀ 6 cm	
Kolba ssawkowa	500 ml
Kolba kulista z szeroką szyją	500 ml

5 zlewek	500 ml
Łaźnia powietrzna	
Łaźnia wodna	

Kolbę kulistą poj. 1,5 l z długą szyją, ze skośną skierowaną ku górze rurką boczną (lub kolbę kulistą połączoną z odpowiednią nasadką), zmontowaną na łaźni powietrznej, zamyka się korkiem gumowym z wkraplaczem poj. 500 ml i rurką szklaną sięgającą do dna, przez którą doprowadza się dwutlenek węgla z butli stalowej lub z aparatu Kippa. W celu wyrównania ciśnień należy połączyć górny otwór wkraplacza za pomocą rurki szklanej z rurką doprowadzającą dwutlenek węgla. Skośną rurkę łączy się za pomocą korka gumowego z ukośnie ustawioną chłodnicą Liebiga długości 60—80 cm. Przez chłodnicę wpuszcza się do rury termometr (od —100° do +100°), uwiązany na cienkim druciku (zbiornik rtęci termometru sięga do środka chłodnicy). Koniec chłodnicy połączony jest za pomocą korka gumowego (przytrzymującego równocześnie drucik termometru) z U-rurką średniej wielkości, napełnioną chlorkiem wapniowym. Rurkę łączy się za pomocą korków gumowych i odpowiedniej rurki szklanej z chłodnicą spiralną a dalej z dwiema ustawionymi szeregowo płuczkami, służącymi za odbieralnik i łapacz par. Każda płuczka zawiera 100 ml bezw. eteru, obie umieszczone są w mieszaninie lodu i soli, ażeby w czasie reakcji temperatura roztworu eterowego utrzymywała się w pobliżu —10°.

Woda w chłodnicy spiralnej powinna mieć temperaturę niższą niż 10°. (W zimie przepuszcza się wodę bezpośrednio z kranu, w dni upalne zaś — najpierw przez wężownicę umieszczoną w lodzie). Woda w chłodnicy Liebiga powinna przepływać tak powoli, aby temperatura jej wynosiła 26°.

Do kolby wlewa się 135 ml (2 mole) alkoholu etylowego, po czym dodaje się ⅓ mieszaniny sporządzonej ze 150 ml (270 g) stęż. ($d = 1.84$) kwasu siarkowego i 250 ml wody. Następnie zawartość kolby ogrzewa się do temperatury wrzenia. Do pozostałych ⅔ części powyższej mieszaniny dolewa się 100 ml wody i rozpuszcza 200 g dwuchromianu sodowego. Tak przygotowany ciepły roztwór wlewa się do wkraplacza wypełniając jego rurkę. Zawartość wkraplacza wkrapla się niezbyt szybko do wrzącego alkoholu. W czasie reakcji wytwarza się ciepło, a więc ogrzewanie staje się zbędne.

Jednocześnie wprowadza się umiarkowany strumień dwutlenku węgla, który porywa wytworzony aldehyd, zapobiegając jego dalszemu utlenianiu. Pary aldehydu skraplają się dopiero w silnie oziębianych odbieralnikach. Dopływ roztworu z wkraplacza reguluje się tak, aby mieszanina reagująca utrzymywała się stale w temperaturze wrzenia, a termometr w chłodnicy wykazywał 25—30°.

W ciągu 30 min. kończy się wkraplanie, a przez następne 10 min. odpędza się resztki aldehydu do odbieralników, które następnie odłącza się od aparatury zamykając jednocześnie dopływ dwutlenku węgla.

Aldehydu octowego nie można wydzielić z roztworu eterowego za pomocą destylacji, dlatego też przeprowadza się go w krystaliczny aldehydoamoniak. W tym celu zawartość obu odbieralników wlewa się do kolby stożkowej poj. 500 ml, kolbę umieszcza się w naczyniu z mieszaniną chłodzącą i przez szeroką rurkę sięgającą do dna wpuszcza strumień suchego amoniaku. Otwór kolby należy zatkać watą, aby można było mieszać poruszając rurką wprowadzającą amoniak i aby utrudnić odparowywanie eteru (palniki w pobliżu powinny być pogaszone).

Do całkowitego związania aldehydu (zakładając wydajność teoretyczną) potrzeba 30—33 l amoniaku. W czasie wprowadzania amoniaku następuje krystalizacja aldehydoamoniaku. Całkowite związanie aldehydu stwierdza się przez pobranie kilku mililitrów przezroczystej cieczy znad osadu i przepuszczenie słabego strumienia amoniaku. Gdy osad przestanie się wytrącać, roztwór odsącza się na lejku sitowym, osad przemywa kilkakrotnie bezw. eterem, suszy najpierw na bibule, a następnie w eksykatorze pod zwykłym ciśnieniem.

Suchy preparat odpowiednio przechowywany utrzymuje się przez czas dłuższy. Preparaty zanieczyszczone ciemnieją po kilku dniach i ulegają rozkładowi.

Wydajność: 49—61 g (40—50% wyd. teor.).

W kolbie kulistej poj. 500 ml, z szeroką szyją, umieszczonej na łaźni wodnej, rozpuszcza się 50 g aldehydoamoniaku w 50 ml wody. Kolbę zamyka się szczelnym korkiem gumowym z 4 otworami, w których umieszcza się wkraplacz poj. 150 ml, rurkę szklaną sięgającą do dna, przez którą doprowadza się dwutlenek węgla i rurkę szeroką łączącą kolbę za pośrednictwem U-rurki wypełnionej chlorkiem wapniowym z chłodnicą spiralną, umieszczoną pionowo. Oprócz tego w korku umieszcza się termometr, którego zbiornik rtęci znajduje się na wysokości końca rurki prowadzącej do chłodnicy. Chłodnicę spiralną łączy się z odbieralnikiem umieszczonym w naczyniu z lodem i solą.

Do wkraplacza wprowadza się rozc. kwas siarkowy (60 ml stęż. kwasu o d = 1,84 i 80 ml wody). Następnie przepuszczając strumień dwutlenku węgla wkrapla się kwas siarkowy w ciągu 30 min. Uwolniony aldehyd oddestylowuje się przez ogrzewanie kolby na łaźni wodnej. Temperatura wrzenia aldehydu octowego wynosi 21°.

Metody otrzymywania

W laboratorium najwygodniej jest otrzymywać aldehyd octowy przez utlenienie alkoholu etylowego bezwodnikiem chromowym [Wertheim,

J. Am. Chem. Soc. **44**, 2658 (1922); Fricke, Havestadt, Z. angew. Chem. **36**, 546 (1923)]. W przemyśle utleniano dawniej alkohol etylowy tlenem powietrza na metalicznym katalizatorze, np. na miedzi, srebrze lub talu [Haeussermann, Chem. Ztg. **29**, 667 (1905); Sabatier, Senderens, Compt. rend. **136**, 738, 922 (1903)]. Obecnie stosuje się metodę polegającą na przyłączeniu wody do acetylenu w obecności siarczanu rtęciowego i 60-proc. kwasu siarkowego [Kuczerow, Ber. **14**, 1540 (1881), Ber. **39**, 179 (1906)].

256. KWAS p-NITROBENZOESOWY

Opracowała Z. Bańkowska

$$p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + Na_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \longrightarrow p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 5\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Nitrotoluen (patrz **22**)	34,2 **g**	Kolba kulista	750 ml
Dwuchromian sodowy	83,5 **g**	Kolba kulista	500 ml
Kwas siarkowy stęż.	270 **g**	Kolba ssawkowa	750 ml
Wodorotlenek sodowy	13 **g**	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	190 ml	Lejek sitowy	
		Kolby stożkowe	500 ml

W kolbie kulistej poj. 750 ml umieszcza się 34,2 g (0,25 mola) p-nitrotoluenu, 83,5 g (0,28 mola) dwuchromianu sodowego i 200 ml wody. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i energicznie wstrząsając dodaje się 255 g stęż. kwasu siarkowego. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia w ciągu 4 godz. Po ostudzeniu odsącza się osad na lejku sitowym, przemywa wodą i następnie rozpuszcza w 250 ml 5-proc. roztworu NaOH. Wytrącony osad wodorotlenku chromowego odsącza się na lejku sitowym. Do żółtego przesączu zawierającego p-nitrobenzoesan sodowy dodaje się mieszając stęż. kwasu siarkowego do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Wytrąca się jasnożółty krystaliczny osad kwasu p-nitrobenzoesowego, który odsącza się na lejku sitowym i dokładnie przemywa wodą.

Produkt przekrystalizowuje się z rozc. alkoholu lub lodowatego kwasu octowego. W tym celu surowy kwas p-nitrobenzoesowy rozpuszcza się w ok. 190 ml alkoholu i w temp. wrzenia dodaje się wody do wystąpienia pierwszego zmętnienia (ok. 80 ml). Na zimno wypadają jasnożółte kryształy o *tt.* 242°.

Wydajność: 31,5—34 g (75,5—81,5% wyd. teor.).

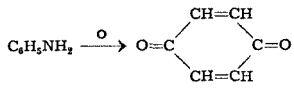
Metody otrzymywania

Kwas p-nitrobenzoesowy otrzymuje się z p-nitrotoluenu przez utlenianie za pomocą nadmanganianu potasowego w roztworze zasadowym

[A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1575 (1919)] lub za pomocą tlenku chromowego w kwasie siarkowym [A. Schlosser, Zd. H. Skraup, Monatsh. **2**, 519 (1881)].

257. p-BENZOCHINON

Opracowała H. Niebojewska



Odczynniki		Aparatura	
Anilina (patrz **184** i **185**)	23 g	Zlewka grubościenna	1 l
Kwas siarkowy stęż.	100 ml	Wkraplacz	250 ml
Dwuchromian sodowy	70 g	Termometr i mieszadło	
Eter	1 l	Rozdzielacz	1 l
Lód		Lejek sitowy	
Sól		Kolba ssawkowa	1 l
		Kolba kulista	750 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Odbieralnik	150 ml
		Zestaw do destylacji z parą wodną	

23,0 g (0,25 mola) świeżo przedestylowanej aniliny rozpuszcza się w rozc. kwasie siarkowym (100 ml. stęż. H_2SO_4 w 500 ml wody) w grubościennej zlewce poj. 1 l. Naczynie ustawia się w mieszaninie chłodzącej, złożonej z drobno pokruszonego lodu i soli kuchennej (*1*) i zaopatruje w mieszadło mechaniczne oraz termometr. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temp. $+2^0$ wkrapla się powoli, ciągle mieszając, roztwór 30 g dwuchromianu sodowego w 75 ml wody (*2*), tak aby temperatura nie podniosła się powyżej $+5^0$. Po dodaniu całej ilości dwuchromianu miesza się jeszcze w ciągu 15 min., po czym odstawia na noc do lodówki. Nazajutrz w analogicznych warunkach wkrapla się drugą porcję roztworu dwuchromianu (40 g $Na_2Cr_2O_7$ w 120 ml wody). Po wkropleniu całej ilości roztworu miesza się jeszcze w ciągu 0,5 godz. (*3*), po czym odsącza się wydzielony surowy chinon na lejku sitowym. Ponieważ sączenie trwa długo, wskazane jest użycie jednoczesne dwóch lejków. Po przelaniu do rozdzielacza ekstrahuje się przesącz eterem (*4*), nie wstrząsając jednak rozdzielacza zbyt energicznie, gdyż warstwy rozdzielają się trudno. Wyciąg eterowy odparowuje się na łaźni wodnej do suchości. Oddestylowany eter używa się do ponownej ekstrakcji, a następny wyciąg eterowy wlewa się do tej samej kolby i oddestylowuje z niej eter. Do pozostałości po odparowaniu eteru dodaje się uprzednio odsączony surowy chinon łącznie z sączkiem. Przez kolbę przepuszcza się strumień pary wodnej, tak regulując jego szybkość, żeby w kolbie z surowym chino-

nem skraplało się jak najmniej wody. Po pewnym czasie w rurze chłodnicy ukazują się żółte igły chinonu, które wraz z roztworem wodnym chinonu powoli przechodzą do odbieralnika. Odbieralnik należy umieścić w mieszaninie chłodzącej. Po odsączeniu chinonu na lejku sitowym suszy się go przez wyciśnięcie wody między kilkoma warstwami bibuły, a po tym, w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym. Chinon należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu z ciemnego szkła. Można go przekrystalizować z alkoholu lub eteru naftowego.

Wydajność: ok. 14 g (ok. 50% wyd. teor.), *tt.* 116°.

Chinon niezbyt łatwo rozpuszcza się w wodzie, bardzo łatwo w alkoholu i eterze. Chinon jest lotny z parą wodną. Drażni błony śluzowe, na skórze pozostawia brunatne plamy.

Uwagi

1. Największy wpływ na wydajność reakcji ma utrzymywanie niskiej temperatury w ciągu całego czasu jej trwania, a szczególnie podczas dodawania dwuchromianu. Sprawdzianem właściwego przebiegu reakcji jest po odstawieniu roztworu na noc pojawienie się na powierzchni cieczy ciemnozielonego osadu o charakterystycznym zapachu chinonu.

2. Zamiast dwuchromianu sodowego można użyć soli potasowej, co jednak wpływa na obniżenie wydajności z powodu jej mniejszej rozpuszczalności w wodzie.

3. Aby osiągnąć dobrą wydajność chinonu wszystkie czynności związane z jego otrzymywaniem należy wykonać w ciągu 2 dni. Pierwszego dnia po południu wkrapla się pierwszą porcję dwuchromianu, nazajutrz rano dodaje się drugą, a po upływie 3 godz. rozpoczyna sączenie, ekstrakcję i wykonuje się resztę czynności, aż do otrzymania czystego preparatu. Praktyka wykazała, że jakiekolwiek przerwy poza przewidzianymi w przepisie powodują znaczne obniżenie wydajności.

4. W razie braku eteru można otrzymać chinon przez destylację z parą wodną całej mieszaniny reakcyjnej, ale z wydajnością mniejszą.

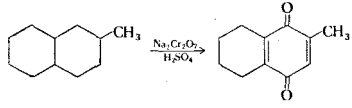
Metody otrzymywania

Chinon otrzymuje się utleniając anilinę dwuchromianem sodowym wobec kwasu siarkowego [Willstätter, Dorogi, Ber. **42**, 2155, 2167 (1909)]. Chinon można również otrzymać z hydrochinonu przez utlenianie bezwodnikiem chromowym w kwasie octowym [Vogel, Practical Organic Chemistry, London, 1948, 709], z benzenu przez utlenienie tlenkiem srebra w obecności kwasu azotowego [Kempf, Ber. **38**, 3963 (1905)], z fenolu przez utlenienie ozonem (obok innych produktów) [Gibbs, Chem. Zentr. 1909 II, 597], z kwasu 4-fenolosulfonowego działając dwutlenkiem man-

ganu i kwasem siarkowym [Schröder, Ber. 8, 760 (1875)], z chinhydronu (obok hydrochinonu) przez gotowanie jego roztworu wodnego [Hesse, Ann. 200, 244 (1879)].

258. 2-METYLONAFTOCHINON

Opracowała St. Janiszewska-Brożkowa



Odczynniki		Aparatura	
2-Metylonaftalen	60 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1,5 l
Aceton	300 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy 77-proc.	500 g	Wkraplacz	100 ml
Dwuchromian sodowy	300 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Metanol	300 ml	Zlewka	2 l
		Kolba	750 ml
		Kolba stożkowa	500 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	500 ml
		Płaszcz do ogrzewania lejka	
		Lejek szklany	

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, wprowadza się roztwór 60 g (0,42 mola) 2-metylonaftalenu w 300 ml acetonu oraz dodaje się roztwór 300 g (1,1 mola) dwuchromianu sodowego w 120 ml wody. Kolbę chłodzi się lodem z solą i wkrapla powoli 500 g 77-proc. kwasu siarkowego. Ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna, mieszaninę reagującą należy dobrze chłodzić i tak regulować szybkość wkraplania kwasu, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła temperatury wrzenia acetonu, a pary acetonu kondensowały się w chłodnicy (*1*). Po wkropleniu całej ilości kwasu siarkowego nie przerywając mieszania pozostawia się mieszaninę reagującą w temperaturze pokojowej na 1 godz. (*2*), następnie ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 2 godz. w temp. 60°.

W kolbie powstają dwie warstwy: acetonowa zawierająca 2-metylonaftochinon oraz wodna stanowiąca stęż. roztwór nieorganicznych produktów reakcji (aceton jest z niej prawie całkowicie wysolony). Jasnożółtą warstwę acetonową oddziela się i wylewa do 3-krotnej objętości zimnej wody. 2-Metylonaftochinon wraz z ubocznymi produktami utlenienia wytrąca się w postaci żółtego bezpostaciowego osadu. Odsącza się go starannie na lejku sitowym, przemywa dokładnie wodą i suszy na po-

wietrzu (*3*). Otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu metylowego (*4*). W tym celu rozpuszcza się go w 300 ml alkoholu metylowego w kolbie kulistej poj. 750 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Dodaje się 1 g węgla aktywnego i ogrzewa do wrzenia w ciągu 3 min., a następnie sączy się na gorąco. Po oziębieniu 2-metylonaftochinon krystalizuje w postaci pięknych jasnożółtych igieł. Odsącza się go na lejku sitowym i suszy (*5*). Czysty 2-metylonaftochinon topi się w temp. 105—106°.

Wydajność: 63 g surowego 2-metylonaftochinonu o *tt.* 95—96°, po przekrystalizowaniu — 32 g produktu czystego o *tt.* 105—106° (53% masy surowego 2-metylonaftalenu, 42% wyd. teor.).

Uwagi

1. Gdyby reakcja zachodziła zbyt gwałtownie i aceton uchodził w powietrze, należy wstrzymać wkraplanie kwasu i uzupełnić straty rozpuszczalnika.

2. Zawartość kolby gęstnieje wskutek wydzielania się produktów reakcji, co utrudnia mieszanie.

3. 2-Metylonaftochinon łatwo sublimuje, a pod wpływem światła łatwo ulega rozkładowi, dlatego należy go suszyć oraz przechowywać w ciemności w niskiej temperaturze.

4. Można go również oczyścić przez sublimację lub destylację z parą wodną.

5. 2-Metylonaftochinon w roztworze i w postaci pary działa drażniąco na skórę, należy więc zabezpieczyć ręce i twarz przed zetknięciem się z nim.

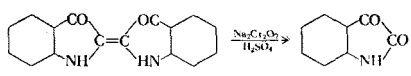
Metody otrzymywania

Podany przepis oparty jest na własnych doświadczeniach.

2-Metylonaftochinon można otrzymać z 2-metylonaftalenu przez utlenianie bezwodnikiem chromowym w środowisku lod. kwasu octowego [L. Fieser, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3216 (1939)] oraz za pomocą syntezy dienowej z toluchinonu i butadienu [G. I. Ostroginskaja, Ż. obszcz. Chim. **16**, 1053 (1946)].

259. IZATYNA

Opracował S. Galinowski



Odczynniki		Aparatura	
Indygo handlowe (98—99,5-proc.)	130 g	Zlewki	2 1 i 3 1
		Wkraplacz	400 ml

Nekal BX lub ług sulfitowy	2 g	Lejek sitowy
Dwuchromian sodowy	175 g	Kolba ssawkowa
Nitrobenzen	6,5 g	
Kwas siarkowy 63-proc.	285 g	
Wodorotlenek sodowy 50-proc.	80 g	
Węgiel aktywny		
Kwas octowy lod.	100 g	
Kwas solny 30-proc.	150 g	

Do zlewki poj. 2 l wsypuje się 130 g (0,5 mola) handlowego indyga o zawartości 98—99,5% indygotyny, dodaje się 2 g środka zwilżającego, powierzchniowo czynnego w środowisku kwaśnym (Nekal BX, ług sulfitowy, najlepiej w roztworze) i wlewa się 400 ml wody. Zawartość zlewki miesza się w celu otrzymania zawiesiny, po czym dodaje się roztwór 175 g (0,58 mola) dwuchromianu sodowego w 200 ml wody i 6,5 g nitrobenzenu (*1*). Następnie chłodzi się masę reakcyjną lodem do temp. 10° i mieszając wkrapla się w ciągu 7—8 godz. 285 g 63-proc. kwasu siarkowego w temp. 0—10°. W miarę wkraplania kwasu masa reakcyjna wskutek utleniania zmienia barwę z granatowej na ciemnobrunatną. Po wkropleniu całej ilości kwasu odczyn roztworu powinien być słabo kwaśny wobec papierka kongo. Reakcja jest egzotermiczna, to też przez cały czas wkraplania kwasu masę reakcyjną należy chłodzić lodem; następnie pozostawia się ją na noc. W celu ukończenia reakcji masę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 15 min. do temp. 65° i temperaturę tę utrzymuje się przez 1,5 godz., przy czym zawartość zlewki lekko się pieni. Następnie masę reakcyjną chłodzi się do temp. 20° i sączy przez lejek sitowy. W osadzie pozostaje surowa izatyna barwy brunatnej, którą przemywa się starannie wodą. Do przesączu przechodzą sole chromowe o zabarwieniu zielonym. Surową izatynę przenosi się do zlewki poj. 3 l, dodaje się 1750 ml wody i ogrzewa do temp. 50°. Z kolei dodaje się do zawiesiny 80 g (0,5 mola) 50-proc. roztworu NaOH. Izatyna rozpuszcza się z zabarwieniem fiołkowym, szybko przechodzącym pod wpływem nadmiaru NaOH w zielonkawożółte.

Otrzymany roztwór powinien mieć odczyn zasadowy wobec fenoloftaleiny. Następnie odsącza się niezmienione indygo, osad starannie przemywa wodą i suszy.

Ilość indyga wynosi 10 g (7—8% indyga użytego). W celu otrzymania czystej izatyny z roztworu kwasu izatynowego (soli Na) stosuje się metodę frakcyjnego strącania. W tym celu roztwór kwasu izatynowego, po oddzieleniu indyga, zadaje się 10 g węgla aktywnego i ogrzewa w ciągu 2 godz. do temp. 80°. Następnie zakwasza się do pH=3 100 g lod. kwasu octowego i natychmiast sączy. W tych warunkach kwas izatynowy

pozostaje jeszcze w roztworze, natomiast zanieczyszczenia wytrącają się, więc odsącza się je wraz z węglem.

Przesącz barwy brunatnoczerwonej (wskutek częściowego przegrupowania na izatynę) przelewa się do zlewki poj. 3 l, ogrzewa do temp. 65° i zakwasza 150 g 30-proc. kwasu solnego. Roztwór staje się pomarańczowy i rozpoczyna się krystalizacja izatyny, która wytrąca się w pięknych pomarańczowych kryształach.

Mieszaninę pozostawia się do oziębienia na 24 godz., po czym odsącza izatynę, przemywa wodą do odczynu obojętnego i suszy w temp. 100°.

Wydajność: 105 g (71% wyd. teor. w stosunku do użytego indyga, a 77% — w stosunku do indyga przereagowanego). Izatyna krystalizuje w postaci pomarańczowoczerwonych kryształów; *tt.* 201°.

Uwagi

1. Użyta ilość dwuchromianu sodowego przekracza ilość stechiometryczną o 75%.

Metody otrzymywania

Przepis niniejszy opiera się na opisie produkcyjnym I. G. F. zamieszczonym w BIOS 1482, 14.

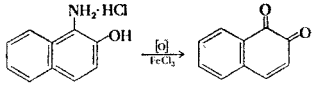
Izatyna powstaje podczas utleniania indyga np. mieszaniną dwuchromianu i kwasu azotowego [pat. niem. 229815, Friedlaender, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, X, 353 (1909)].

Syntetyczną izatynę otrzymuje się najlepiej metodą Sandmeyera z aniliny przez α-anilid izatyny [pat. niem. 113979] lub z aniliny przez izonitrozoacetanilid [pat. niem. 313725, 320647].

260. 1,2-NAFTOCHINON

(β-naftochinon)

Opracował W. Tuszko



Odczynniki		Aparatura	
Chlorowodorek 1-amino-naftolu-2 (patrz 187)	19,6 g	2 kolby stożkowe (jedna z szeroką szyją)	1,5 l
Chlorek żelazowy sześciowodny	62 g	2 kolby stożkowe	200 ml
Kwas solny stęż.	26 ml	Kolba ssawkowa	1,5 l
Wodorotlenek potasowy w granulkach		Kolba ssawkowa	750 ml
Wata		Zlewka	800 ml

2 lejki sitowe ⌀ 45 mm
Lejek ⌀ 60 mm
Lejek z długą rurką odpływową ⌀ 95 mm
Eksykator próżniowy

W kolbie stożkowej poj. 200 ml rozpuszcza się 62 g (0,23 mola) sześciowodnego chlorku żelazowego w mieszaninie 60 ml wody oraz 25 ml stęż. kwasu solnego i przesącza do drugiej kolby stożkowej poj. 200 ml (*1*). Roztwór należy ostudzić do temperatury pokojowej.

W kolbie stożkowej poj. 1,5 l ogrzewa się do temp. 30—35° mieszaninę 750 ml wody i 1 ml stęż. kwasu solnego i w mieszaninie tej przez energiczne mieszanie rozpuszcza się 19,6 g (0,1 mola) chlorowodorku 1-aminonaftolu-2 (*2*). Niezwłocznie i możliwie szybko odsącza się ślady nierozpuszczalnych pozostałości przez watę umieszczoną w lejku z długą rurką odpływową do drugiej kolby stożkowej poj. 1 5 l. Do przesączu dodaje się natychmiast, energicznie wstrząsając kolbę dla dokładnego zmieszania, uprzednio przygotowany roztwór chlorku żelazowego. Wydzielający się obfity, ciemnożółty osad odsącza się szybko przez lejek sitowy, dobrze odciska i dwukrotnie przemywa małą ilością wody. Rozpuszczenie chlorowodorku 1-aminonaftolu-2, przesączenie, utlenienie, odsączenie i przemycie wydzielonego 1,2-naftochinonu nie powinno trwać dłużej niż 5—7 min.

Osad przenosi się następnie do zlewki poj. 800 ml. zawierającej 400 ml wody ogrzanej uprzednio do temp. 25—30°. Zawiesinę miesza się przez kilka minut bagietką i sączy na lejku sitowym. Po zdjęciu osadu z sączka suszy się go w eksykatorze próżniowym nad stałym wodorotlenkiem potasowym.

Wydajność: 14—14,5 g (89—94% wyd. teor.).

1,2-Naftochinon jest ciemnożółty; pod mikroskopem widoczne są igiełki. Topi się z rozkładem w temp. 145—147° (*3*).

Uwagi

1. Wydajność i czystość produktu zależą w dużym stopniu od szybkości wykonania procesu. Z tego względu należy zawczasu przygotować odpowiednie naczynia i odczynniki.

2. Ze względu na trudności połączone z oczyszczeniem 1,2-naftochinonu jakość produktu zależy przede wszystkim od czystości użytego chlorowodorku 1-aminonaftolu-2, który powinien być bezbarwny lub prawie bezbarwny (igły) i rozpuszczać się w wodzie lekko zakwaszonej kwasem solnym, pozostawiając jedynie ślady substancji nierozpuszczalnych. W przypadku substratu o wątpliwej czystości należy go bezwzględnie uprzednio oczyścić.

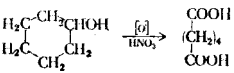
3. Tak otrzymany 1,2-naftochinon nadaje się do przechowywania; powinien on rozpuszczać się całkowicie w etanolu i benzenie. W wyniku krystalizacji z tych rozpuszczalników otrzymuje się produkt w postaci ciemnopomarańczowych igieł, lecz traci się dużą ilość materiału i wyraźnie obniża to temperaturę rozkładu.

Metody otrzymywania

1,2-Naftochinon można otrzymać z chlorowodorku 1-amino-2-naftolu utleniając go chlorkiem żelazowym [L. F. Fieser, M. Fieser, J. Am. Chem. Soc. **57**, 491 (1935); Org. Synth. Coll. Vol. I, 430], a także z siarczanu 1-amino-2-naftolu przez utlenianie dwuchromianem potasowym w obecności kwasu siarkowego [C. Lieberman, Jacobson. Ann. **211**, 44 (1882)]; poza tym z naftalenu przez utlenianie nadtlenkiem wodoru wobec tlenku rutenu, wanadu, chromu lub molibdenu [N. A. Milas, pat. ang. 508526; Chem. Abstr. **34**, 1031 (1940)].

261. KWAS ADYPINOWY

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Cykloheksanol (*tw.*) 158—163°	62,5 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kwas azotowy (d = 1,32) (317 ml)		Zlewka	500 ml
	418,5 g	Wkraplacz	100 ml
Wanadan amonowy	0,2 g	Chłodnica zwrotna dług. ok.	50 cm
Papier azbestowy		z szeroką rurką wewnętrzną	
Szkło wodne		Mieszadło mechaniczne	
Lód		Lejek z dnem porowatym	
		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia wodna	

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną (*1*), termometr (do 360°) i wkraplacz (*2*), umieszczonej pod wyciągiem, wlewa się 418,5 g (ok. 3,3 mola) kwasu azotowego (d = 1,32). Kwas ogrzewa się prawie do wrzenia i dodaje wówczas 0,1 g wanadanu amonowego (*3*), po czym wkrapla powoli ciągle mieszając 8—10 kropli cykloheksanolu. Reakcja nie rozpoczyna się natychmiast, nie należy jednak dodawać więcej cykloheksanolu (*4*), lecz mieszać całą masę aż do rozpoczęcia reakcji, co następuje po upływie kilku minut i zachodzi z wydzieleniem tlenków azotu. Wówczas chłodzi się kolbę wodą z lodem aż do obniżenia temperatury roztworu do 55—60°. Następnie wkrapla się resztę cykloheksanolu (razem 62,5 g, ok. 0,62 mola)

z taką szybkością, aby temperatura masy reakcyjnej utrzymywała się w granicach 50—60°, co trwa zazwyczaj ok. 1—1,5 godz. Pod koniec reakcji (po dodaniu prawie całej ilości cykloheksanolu) usuwa się wodę z lodem i utrzymuje nadal temp. 55—60°, w razie potrzeby nawet przez lekkie ogrzewanie kolby (5). W celu zakończenia reakcji ogrzewa się jeszcze mieszaninę na wrzącej łaźni wodnej aż do zaprzestania wydzielania się tlenków azotu i przelewa gorącą ciecz do zlewki. Po ostygnięciu cieczy odsącza się wydzielony kwas adypinowy na lejku z dnem porowatym, przemywa go 85 ml lodowatej wody i suszy na powietrzu. Otrzymany surowy produkt topi się w temp. 146—149°. Przez zagęszczenie ługu pokrystalicznego można otrzymać drugi rzut kryształów o *tt.* 141 do 144°. Otrzymany kwas adypinowy można w razie potrzeby oczyścić przekrystalizowując go ze stęż. (d = 1,42) kwasu azotowego. Produkt taki topi się w temp. 151—152°.

Wydajność: I rzut — ok. 52 g; II rzut — ok. 10 g (razem ok. 68% wyd. teor.).

Kwas adypinowy tworzy bezbarwne jednoskośne pryzmaty o *tt.* 151 — 153°, *tw.* $265°_{100}$. Jest on dobrze rozpuszczalny w alkoholu i mało rozpuszczalny w zimnej wodzie.

Uwagi

1. Wobec tego, że wydzielające się w czasie reakcji tlenki azotu są trujące, należy ustawić aparaturę pod wyciągiem. Najlepiej jest absorbować tlenki azotu łącząc koniec chłodnicy zwrotnej za pomocą 2 razy zgiętej rurki szklanej z pochłaniaczem gazów (rys. 80 a, b, c, d).

2. Tlenki azotu dość szybko niszczą zwykłe korki; zamiast nich można używać z dobrym skutkiem korków azbestowych. W celu przygotowania takich korków odcina się z cienkiej tektury azbestowej pasek szer. 2,5 cm, nasyca go roztworem szkła wodnego i okręca dookoła rurki chłodnicy, termometru itp. aż do sformowania korka o potrzebnych wymiarach. Po włożeniu takich korków do otworów aparatu pokrywa się je szkłem wodnym i pozostawia w spokoju na noc, aby stwardniały. Korków takich można używać wielokrotnie.

3. Reakcja zachodzi również bez użycia katalizatora, należy ją jednak wówczas prowadzić w temp. 85—90°.

4. Zapoczątkowanie reakcji należy przeprowadzić w wyżej podany sposób. Dodanie od razu większej ilości cykloheksanolu powoduje bardzo gwałtowny przebieg reakcji, a niekiedy nawet wybuch.

5. Ma to na celu zapobieżenie wykrystalizowaniu kwasu adypinowego.

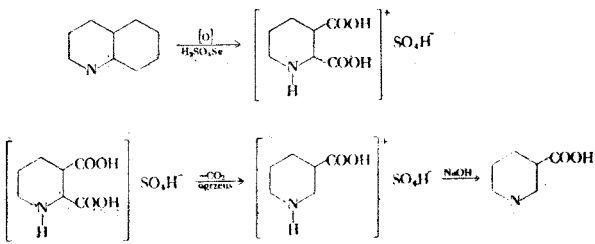
Metody otrzymywania

Kwas adypinowy otrzymuje się przez utlenienie cykloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu wanadowego [Zielinskij, Ż. fiz. chim.

obszcz. **35**. 1280 (1903); Holleman, Van Der Laan, Slijer, Rec. trav. chim. **24**, 23 (1905); Bouveault i Locquin, Bull. soc. chim. [4] **3**, 438 (1908); Chavanne i Simon, Compt. rend. **168**, 1326 (1919); Edwards, Reid, J. Am. Chem. Soc. **52**, 3235 (1930); pat. amer. 1960211 Chem. Abstr. **28**, 4435 (1934)] oraz przez utlenienie cykloheksanolu i cykloheksanonu nadmanganianem potasowym [Rosenlew, Ber. **39**, 2202 (1906); Mannich, Hâneu, Ber. **41**, 575 (1908); Blaise, Kohler, Bull. soc. chim. [4] **5**, 628 (1909); v. Braun i Lemke, Ber. **55** B, 3529 (1922); Wagner, J. Chem. Education, **10**, 115 (1933)].

262. KWAS NIKOTYNOWY

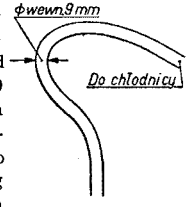
Opracował J. Woliński



Odczynniki		Aparatura
Chinolina (patrz 278)	32,25 g	Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Selen	25 g	Mieszadło mechaniczne
Kwas siarkowy 95-proc.	350 g	z uszczelnieniem rtęciowym
Wodorotlenek sodowy	80 g	Wygięty deflegmator (patrz rys. 182)
Octan miedziowy	25 g	Chłodnica Liebiga (dług. 30 cm)
Kwas solny		Lejek sitowy
Węgiel aktywny		Kolba ssawkowa
		Kolby stożkowe

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml zaopatrzonej w termometr sięgający prawie do dna kolby, w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i w chłodnicę Liebiga, połączoną z kolbą krótkim wygiętym deflegmatorem (rys. 182), umieszcza się 32,25 g (0,25 mola) chinoliny, 25 g selenu (*1*), 350 g (3,5 mola) 95-proc. kwasu siarkowego. Silnie mieszając ogrzewa się kolbę bezpośrednio w taki sposób, żeby po upływie 10 min. od chwili rozpoczęcia ogrzewania temperatura masy wynosiła 250—260° (*2*). Po 15—20 min. temperatura wynosi 280—290°; do cylindra miarowego zaczyna destylować woda, wydziela się dwutlenek siarki. Temperatura masy następnie opada nieznacznie, wydzielanie się SO_2 staje się bardzo gwałtowne, woda destyluje szybko i jednocześnie

w chłodnicy pojawia się czerwony nalot selenu. Po 30—35 min. temperatura mieszaniny podnosi się znowu, powoli ustaje pienienie, wydzielanie dwutlenku siarki i destylacja wody. Reakcję należy uważać za skończoną, gdy temperatura osiągnie 335° co następuje zwykle po upływie 50—60 min. W cylindrze zbiera się wtedy 70—75 ml wody z zawiesiną selenu. W chwili osiągnięcia temp 330—335° obserwuje się dość gwałtowne odbarwienie masy do koloru jasnożółtego (3). Pozostałość wymywa się z kolby 500 ml wody, odsącza od selenu (4), dodaje 70 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody, 1 g węgla aktywnego, ogrzewa do wrzenia w ciągu 15 min. i sączy. Jasnożółty przesącz zakwasza się stęż. kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec lakmusu i zadaje na gorąco roztworem 25 g octanu miedziowego w 600 ml wody zakwaszonego paroma kroplami kwasu octowego.



Rys. 182.

Z roztworu wypada natychmiast niebieskozielony osad nikotynianu miedzi, który w celu koagulacji ogrzewa się do wrzenia jeszcze w ciągu 5 min. i sączy po upływie 12 godz.

Wydajność produktu przemytego wodą i wysuszonego w temp. 110° wynosi 33 g.

Otrzymany nikotynian miedziowy zawiesza się w 100 ml wody, dodaje 10 g wodorotlenku sodowego i ogrzewa do wrzenia w ciągu 10—15 min., przy czym na dno naczynia opada czarny osad tlenku miedziowego; ciecz nad osadem staje się prawie bezbarwna. Dodaje się wtedy węgla aktywnego, ogrzewa do wrzenia jeszcze 5 min., sączy i przesącz zakwasza stęż. kwasem solnym wobec papierka kongo.

Wydzielony kwas nikotynowy sączy się i krystalizuje z wody.

Wydajność: czystego bezw. produktu o *tt.* 231—232° wynosi 24—26,6 g (77,4—86% wyd. teor.)

Uwagi

1. Selen jest katalizatorem reakcji. Można go użyć w kawałkach lub sproszkowany; w czasie reakcji ulega on stopnieniu, tak że jego postać pierwotna jest nieistotna.

2. Ogrzewanie powolne powoduje znaczne zmniejszenie wydajności.

3. W tym momencie po ostygnięciu kolby można dodać nową porcję chinoliny oraz kwasu siarkowego i prowadzić proces od nowa, licząc się naturalnie z tym, że ilość otrzymanego kwasu nikotynowego będzie dwukrotnie większa.

4. Regeneruje się 90% selenu. Selenu tego można użyć z powodzeniem do następnych reakcji.

Metody otrzymywania

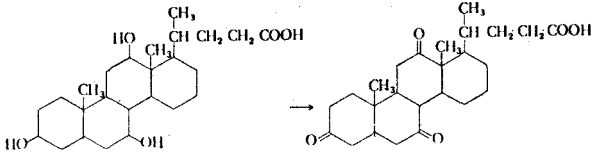
Kwas nikotynowy otrzymuje się przez utlenianie chinoliny stęż. kwasem siarkowym wobec selenu jako katalizatora [C. F. Woodward, C. O. Badgett. J. Ind. Chem. Soc. **36**, 540 (1944)].

Kwas nikotynowy otrzymuje się również przez utlenianie nikotyny kwasem azotowym [H. Weidel, Ann. **165**, 330 (1873); A. Pictet, A. Rotschy, Ber. **34**, 702 (1901); S. M. McAlvain, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2738 (1923)], nadmanganianem potasowym [E. Späth, H. Spitzer, Ber. **59**, 1482 (1926)], kwasem chromowym [S. Hoogewerff, W. A. van Dorp, Rec. trav. chim **1**, 121 (1882); R. Camps, Arch. Pharm. **240**, 353 (1902)], tlenkami manganu w kwasie siarkowym [N. A. Wasiunina, Ż. prikl. Chim. **16**, 206 (1943)]; otrzymuje się go poza tym przez elektrolityczne utlenianie nikotyny [M. Kulka, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2472 (1946)], przez utlenianie tlenem powietrza i kwasem siarkowym wobec różnych katalizatorów [C. F. Woodward l. c.].

Kwas nikotynowy można otrzymać również przez utlenianie wielu pochodnych nikotyny [Z. H. Skraup, A. Cobenzl, Monatsh. **4**, 458 (1883); M. Henze, Ber. **67**, 750 (1934) oraz chinoliny [K. Winterfeld, Ber. **64**, 137 (1931); A. Orechow, Ber. **64**, 266 (1931); W. Stix, S. A. Bulgatsch, Ber. **65**, 11 (1932)].

263. KWAS DEHYDROCHOLOWY

Opracował B. Bobrański



kwas cholowy — kwas dehydrocholowy

Odczynniki

Kwas cholowy surowy (*tt.* 190—191°) (patrz 302)	50 g
Wodorotlenek sodowy	5 g
Kwaśny węglan sodowy	51.5 g
Lód	750 g
Brom	53,5 g
Kwaśny siarczyn sodowy roztwór 40-proc.	3 ml
Aceton bezw.	200 ml
Kwas octowy 80-proc.	100 g

Aparatura

Zlewka lub kolba stożkowa	1 l
Zlewka grubościenna	2,5—4 l
Parownica	3 l
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	250 ml
Kolba stożkowa	200 ml
Chłodnica zwrotna, krótka	

W 600 ml gorącej wody destylowanej znajdującej się w zlewce lub kolbie stożkowej poj. 1 l rozpuszcza się 5 g wodorotlenku sodowego, a następnie mieszając 50 g sproszkowanego, surowego (*tt.* 190—191°) kwasu cholowego wysuszonego w temp. 120°. Otrzymany roztwór oziębia się do temp. 30°. Osobno w misce rozpuszcza się 51,5 g kwaśnego węglanu sodowego w 700 ml zimnej wody i otrzymany roztwór sączy się przez bibułę do zlewki grubościennej poj. 2,5—4 l, do której wprowadza się następnie sporządzony uprzednio i oziębiony do temp. 30° roztwór cholanu sodowego. Do uzyskanego roztworu dodaje się 750 g lodu potłuczonego na drobne kawałki, a następnie w ciągu godziny wlewa się małymi porcjami 58,5 g bromu (*1*) mieszając równocześnie prętem szklanym, aż zniknie warstwa ciekłego bromu. Roztwór pozostawia się pod przykryciem na 5 dni w spokoju (*2*). Gdy roztwór ma jeszcze słomkowożółtą barwę, odsącza się na lejku sitowym wydzielony surowy kwas dehydrocholowy i przemywa wodą. Otrzymany produkt umieszcza się w obszernej parownicy z wodą, do której dodaje się taką ilość 40-proc. roztworu kwaśnego siarczynu sodowego (ok. 3 ml), aż zniknie żółta barwa mieszaniny, odsącza się i starannie przemywa wodą. Po wysuszeniu — najpierw na wolnym powietrzu, a następnie w suszarce w temp. 100° — otrzymuje się surowy kwas dehydrocholowy o barwie żółtawej; *tt.* 222—223°.

W celu oczyszczenia rozciera się surowy, suchy kwas dehydrocholowy z 4-krotną objętością bezwodnego acetonu. Powstaje przy tym roztwór barwy brunatnej, który po krótkim okresie czasu krzepnie na gęstwę krystaliczną. Po 12-godzinnym staniu w temp. 0—5° odsącza się (*3*) wydzielony oczyszczony kwas dehydrocholowy, rozciera jeszcze 2-krotnie z równą objętością acetonu, sączy i suszy najpierw na wolnym powietrzu, a następnie w suszarce w temp. 100°. Po takim oczyszczeniu otrzymuje się produkt bezbarwny o *tt.* 232°. Produkt ten rozpuszcza się w 3-krotnej ilości (wagowo) wrzącego 80-proc. kwasu octowego, sączy, a przesącz rozcieńcza gorącą wodą do chwili wystąpienia słabego zmętnienia i pozostawia do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa wodą i suszy, podobnie jak opisano wyżej.

Wydajność: 30 g.

Kwas dehydrocholowy stanowi bezbarwny proszek o *tt.* 238°, rozpuszczalny w alkoholu i eterze, nierozpuszczalny w zimnej wodzie.

Uwagi

1. Podczas zbyt szybkiego wprowadzania bromu ciecz pieni się wskutek silnego wydzielania się dwutlenku węgla, co może spowodować straty.

2. W czasie stania roztworu wydziela się powoli kwas dehydrocholowy, barwa zaś roztworu stopniowo blednie.

3. Należy oziębić lejek i kolbę do sączenia.

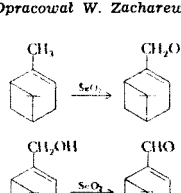
Metody otrzymywania

Kwas dehydrocholowy otrzymuje się przez utlenianie kwasu cholowego kwasem chromowym w roztworze kwasu octowego lodowatego [Hammarsten, Ber. **14,** 71 (1881)]. Utlenianie to można również wykonać w środowisku wodnym zawierającym kwas cholowy strącony na odpowiednim podłożu, np. krzemionce lub węglu drzewnym [pat. niem. 532727 (1931), Friedl. XX,I, 940 (1931)]. W celu otrzymania kwasu dehydrocholowego można także utlenić kwas cholowy [pat. niem. 584704 (1931), Friedl. XX,I 941 (1931)] jak również jego ester metylowy lub etylowy [pat. niem. 576965 (1931), Friedl. XX,I, 1935 (1931)] kwasem chromowym w emulsji ksylenowo-wodnej.

264. MIRTENOL I MIRTENAL

(z α-pinenu)

Opracował W. Zacharewicz



Odczynniki		Aparatura	
α-Pinen	90 g	Kolba kulista	300 ml
Dwutlenek selenu	30 g	Wkraplacz	100 ml
Alkohol etylowy	50 ml	Chłodnica zwrotna	
Eter do ekstrakcji		Kolba destylacyjna	25 ml
Kwaśny siarczyn sodowy	10 g	Zestaw do destylacji	
Węglan sodowy bezw.	15 g	pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 300 ml, zaopatrzonej we wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 90 g (0,66 mola) α-pinenu. Po ogrzaniu zawartości kolby na łaźni wodnej do temp. 60°, w ciągu 1 godz. wkrapla się (*1*) roztwór 30 g (0,27 mola) dwutlenku selenu w 50 ml alkoholu etylowego. Następnie po wkropleniu roztworu dwutlenku selenu mieszaninę reagującą ogrzewa się do wrzenia w ciągu 4 godz.

Po oziębieniu mieszaniny wytrącony selen odsącza się na lejku sitowym, a produkty reakcji oddestylowuje z parą wodną. Produkty utlenie-

nia, lotne z parą wodną, po uprzednim oddzieleniu od wody i osuszeniu nad siarczanem sodowym destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 100—114°$_{21}$. Frakcja ta stanowi mieszaninę mirtenolu i mirtenalu.

W celu rozdzielenia mieszaniny mirtenolu i mirtenalu przyrządza się nasycony roztwór wodny 10 g drobno sproszkowanego kwaśnego siarczynu sodowego (2 mole kwaśnego siarczynu na 1 mol aldehydu) w ok. 18 ml wody o temp. 20°. Po zmierzeniu objętości otrzymanego roztworu dodaje się do niego taką samą objętość 70-proc. alkoholu metylowego (nie zawierającego acetonu), a następnie powstały osad rozpuszcza się przez dolanie niewielkiej ilości wody (ok. 10 ml). Do roztworu kwaśnego siarczynu dodaje się mieszaninę mirtenolu i mirtenalu, miesza się w ciągu 5 godz, po czym niezmieniony mirtenol ekstrahuje dwukrotnie eterem. Połączenie mirtenalu z kwaśnym siarczynem rozkłada się za pomocą 15 g bezw. węglanu sodowego oddestylowuje wolny mirtenal z parą wodną, po czym ekstrahuje eterem.

Po osuszeniu wyciągów eterowych siarczanem sodowym i odpędzeniu rozpuszczalnika mirtenol i mirtenal oczyszcza się każdy z osobna przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność mirtenolu 14 g (14% wyd. teor.); jest to jasnożółty olej o zapachu olejku mirtowego; *tw.* 222—224°, 106—107°$_{11}$, 105,5°$_{6}$, d_4^{20} = = 0,9763, n_D = 1,4966.

Wydajność mirtenalu 7 g (7% wyd. teor.); jest to jasnożółty olej o zapachu przypominającym zapach olejku mirtowego; *tw.* 220—221°, 99—100°$_{15}$, 89—92°$_{11}$, d_4^{20} = 0,9859, n_D = 1,5061.

Semikarbazony: D- i L-mirtenalu: *tt.* 225° (216°); DL-mirtenalu: *tt.* 206°.

Uwagi

1. W razie zbyt szybkiego wkroplenia do pinenu alkoholowego roztworu dwutlenku selenu następuje bardzo gwałtowna reakcja i wyrzucenie mieszaniny reagującej poprzez chłodnicę zwrotną.

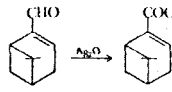
Metody otrzymywania

Mirtenol i mirtenal otrzymuje się podczas utleniania α-pinenu za pomocą niedomiaru dwutlenku selenu [Dupont, Zacharewicz, Dulou, Compt. rend. **198**, 1699 (1934); Zacharewicz, Roczniki Chem. **16**, 291 (1936)]. Mirtenal powstaje podczas samoutleniania się β-pinenu [Schmidt, Ber. **63**, 1130 (1930); Chem. Zentr. **1942**, I, 2531] lub α-pinenu [Dupont, l. c.].

265. KWAS MIRTENOWY

(z mirtenalu)

Opracował W. Zacharewicz



Odczynniki		Aparatura	
Mirtenal (patrz 264)	3 g	Butelka	50 ml
Tlenek srebrowy	7 g	Lejek sitowy ϕ 5 cm	
Amoniak, roztwór 25-proc.	20 ml	Kolba ssawkowa	
Eter	25 ml		
Kwas solny rozc.			
Sól kuchenna			
Siarczan sodowy			

3 g (0,02 mola) mirtenalu wlewa się do butelki poj. 50 ml i zadaje 7 g (0,03 mola) świeżo przygotowanego tlenku srebrowego (I) w 20 ml 25-proc. amoniaku. Mieszaninę wstrząsa się na zimno na trzęsawce w ciągu paru dni.

Koniec reakcji poznaje się po wydzieleniu się na ściankach naczynia lustra srebrnego. Po ukończeniu reakcji osad odsącza się na lejku sitowym i przesącz zadaje rozc. kwasem solnym aż do całkowitego strącenia chlorku srebrowego. Po odsączeniu chlorku srebrowego przesącz wysala się solą kuchenną i kilkakrotnie ekstrahuje eterem. Wyciągi eterowe suszy się siarczanem sodowym; po odpędzeniu eteru wykrystalizowuje kwas mirtenowy.

Wydajność: ok. 0,5 g (ok. 15% wyd. teor.). Bezbarwne kryształy o tt. 54—55°, *tw.* 148°$_9$.

Uwagi

1. Nasycony roztwór 10 *g* azotanu srebrowego zadaje się w kolbie stożkowej roztworem 2,5 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody. Powstały ciemnobrunatny osad wymywa się dokładnie przez dekantację.

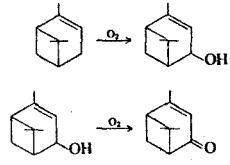
Metody otrzymywania

Kwas mirtenowy otrzymuje się przez utlenianie mirtenalu tlenkiem srebrowym [W. Zacharewicz, Synthèses dans la serie du myrténol, p. 20, Paris, 1935; H. Schmidt, Schimmel — Ber. **1941**, 70; Chem; Zentr. **1942**, I, 2531].

266. WERBENOL I WERBENON

(z α-pinenu)

Opracował W. Zacharewicz



Odczynniki		Aparatura	
α-Pinen	40,8 g	Kolba ssawkowa	250 ml
Abietynian kobaltawy	1 g	Biureta do tlenu	
Tlen z butli		Kolba destylacyjna	75 ml
Kwaśny siarczyn sodowy		Trzęsawka	
Węglan sodowy		Zestaw do destylacji z parą wodną	
Eter do ekstrakcji		i do destylacji pod zmniejszonym	
Alkohol metylowy		ciśnieniem	

W kolbie ssawkowej poj. 250 ml. umieszcza się 40,8 g (0 30 mola) α-pinenu i 0,1 g abietynianu kobaltawego (*1*). Kolbę zatyka się szczelnie korkiem gumowym, a jej boczną rurkę łączy za pomocą grubościennego węża gumowego z biuretą napełnioną tlenem. Kolbę umieszcza się na trzęsawce i wstrząsa; początkowa szybkość przyłączania się tlenu wynosi ok. 300 ml w ciągu 15 min. Z chwilą gdy szybkość ta zmniejszy się poniżej 10 ml na 15 min., zamyka się kran wylotowy biurety i do kolby wsypuje się następną porcję 0,1 g abietynianu kobaltawego. Czynność powyższą powtarza się kilkakrotnie, aż przyłączy się ok. 3,4 l tlenu. Powstały produkt utlenienia odpędza się z parą wodną, oddziela od wody, suszy siarczanem sodowym i poddaje destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem; zbiera się frakcję wrzącą w temp. 90—120°$_{15}$, jest ona mieszaniną werbenolu i werbenonu.

Rozdzielenie mieszaniny werbenolu i werbenonu przeprowadza się w sposób opisany przy rozdzielaniu mirtenolu od mirtenalu (prep. **264**) (należy użyć ok. 10 g kwaśnego siarczynu sodowego). Rozdzielone produkty oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność werbenolu 5,5 g (26,5% wyd. teor.); produkt ten jest jasnożółtym olejem o woni kwiatowej; *tt.* 24°, *tw.* 216—218° (z rozkładem), 92°$_{10}$, $d_4^{20} = 0{,}9702$, $n_D = 1{,}4890$, $[\alpha]_D^{18} = +132{,}5°$.

Wydajność werbenonu 2,4 g (11% wyd. teor.); substancja ta jest jasnożółtym olejem o woni kamfory i mięty, żółknie na powietrzu; *tt.* 9,8°, *tw.* 227—228°, 100—101°$_{16}$, $d_4^{20} = 0{,}9754$, $n_D^{18} = 1{,}4965$, $[\alpha]_D = +273°$.

Semikarbazon werbenonu: D i L-werbenonu: *tt.* 208—209°; DL-werbenonu: *tt.* 180—181°.

Uwagi

1. Abietynian kobaltawy przyrządza się w sposób następujący: 6 g kalafonii rozpuszcza się w 12,5 ml alkoholu etylowego, do roztworu dodaje 1 ml stęż. kwasu solnego i mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu 15 min. Kwaśny roztwór zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego i po oziębieniu wytrącony osad abietynianu sodowego odsącza się na lejku sitowym; 3,3 g suchego abietynianu sodowego rozpuszcza się w możliwie najmniejszej ilości wody, dodaje nasyconego roztworu wodnego 2,9 g azotanu kobaltawego i wyciąga powstały abietynian kobaltawy 20 ml ksylenu. Wyciąg ksylenowy suszy się siarczanem sodowym, a ksylen oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem; suchej pozostałości abietynianu kobaltawego o barwie fioletowej po sproszkowaniu używa się jako katalizatora utleniania.

Metody otrzymywania

Werbenol i werbenon powstają podczas samoutleniania się α-pinenu [Bluman, Zeitschel, Ber. **46**, 1194 (1913)]; werbenol otrzymuje się z werbenonu w reakcji Ponndorfa [Bluman, Schmidt, Ann. **453**, 48 (1927)]. Werbenon i werbenol powstają przez utlenianie α-pinenu tlenem atmosferycznym wobec koloidalnego osmu [Wienhaus, Schumm, Ann. **439**, 20 (1924)] lub abietynianu kobaltawego [Dupont, Zacharewicz, Compt. rend. **198**, 1699 (1934); Bull. soc. chim. [5] **2**, 537 (1935)].

XXXIV. ODRYWANIE ELEMENTÓW WODY, CHLOROWCO-WODORÓW ORAZ CHLOROWCA

Opracowała Z. Bańkowska

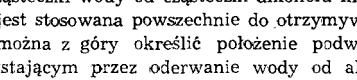
ODRYWANIE ELEMENTÓW WODY OD CZĄSTECZKI ALKOHOLU, HYDROKSYKWASU, SOLI AMONOWEJ I AMIDU

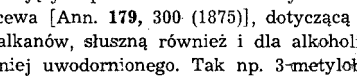
Oderwanie wody od alkoholi jednowodorotlenowych prowadzi do otrzymania alkenów bądź też eterów, zależnie od warunków reakcji, użytego środka odwadniającego i rodzaju alkoholu.

Oderwanie cząsteczki wody od jednej cząsteczki alkoholu jednowodorotlenowego prowadzi do alkenów; analogiczne odszczepienie cząsteczki wody od β-hydroksykwasów prowadzi do kwasów nienasyconych, a oderwanie dwóch cząsteczek wody od glikoli — do alkadienów.

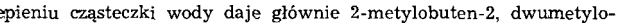
Odrywanie wody od alkoholi jedno- i dwuwodorotlenowych. Reakcja oderwania cząsteczki wody od cząsteczki alkoholu ma duże znaczenie preparatywne i jest stosowana powszechnie do otrzymywania alkenów.

Nie zawsze można z góry określić położenie podwójnego wiązania w związku powstającym przez oderwanie wody od alkoholu. Zgodnie z regułą A. Zajcewa [Ann. **179**, 300 (1875)], dotyczącą odrywania jodowodoru od jodoalkanów, słuszną również i dla alkoholi, wodór odrywa się od węgla mniej uwodornionego. Tak np. 3-metylobutanol-2 po odszczepieniu cząsteczki wody daje głównie 2-metylobuten-2, dwumetyloetylokarbinol przechodzi głównie w 2-metylobuten-2.

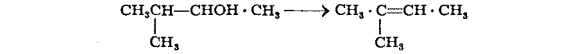




W przypadku jednakowego uwodornienia obu atomów węgla należy liczyć się z powstaniem obydwu możliwych izomerów



Poza tym w warunkach reakcji może zajść przesunięcie podwójnego wiązania jak również przemieszczenie rodników, co utrudnia określenie z góry położenia podwójnego wiązania. 3-Metylobutanol-1 przechodzi pod wpływem chlorku cynkowego w 2-metylobuten-2



Produkt ten mógł powstać jedynie przez przesunięcie podwójnego wiązania w powstającym początkowo 3-metylobutenie-1. Zmiana położenia podwójnego wiązania w większości zaobserwowanych przypadków prowadzi do powstania cząsteczki bardziej symetrycznej.

Przez oderwanie cząsteczki wody za pomocą kwasu siarkowego od 2-metylopropanolu-1 otrzymuje się oprócz 2-metylopropenu również i buten-2

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}—CH_2OH \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \longrightarrow CH_3—CH=CH—CH_3$$

Buten-2 mógł powstać jedynie wskutek przemieszczenia się grupy metylowej w powstającym 2-metylopropenie. Przykład ten wskazuje, że przesunięcie rodnika doprowadziło również do powstania cząsteczki bardziej symetrycznej, jakkolwiek nie można tego uważać za regułę.

Odszczepienie wody od alkoholi alicyklicznych prowadzi do cykloalkenów.

Oderwanie dwóch cząsteczek wody od glikoli z grupami wodorotlenowymi w położeniu 1,3; 1,4 i 2,3 prowadzi do dienów o sprzężonym układzie podwójnych wiązań.

Oderwanie cząsteczki wody od alkoholi przeprowadza się dwiema metodami:

1. przez ogrzewanie alkoholi ze środkami odwadniającymi,
2. przez przepuszczanie par alkoholi nad katalizatorami.

Najłatwiej ulegają odwodnieniu alkohole trzeciorzędowe, najtrudniej pierwszorzędowe. Wysokowrzące alkohole trzeciorzędowe odszczepiają samorzutnie cząsteczkę wody podczas ogrzewania nawet poniżej temperatury wrzenia. Tak np. metylodwufenylokarbinol (*tw.* 175—180°;) przez ogrzewanie poniżej temp. 210° pod ciśnieniem 30 mm Hg przechodzi w dwufenyloetylen [Org. Synth. Coll. Vol. I, 226 (1946)].

Odrywanie elementów wody za pomocą środków odwadniających. Jako środki odwadniające stosuje się: kwas siarkowy, kwaśny siarczan potasowy, kwas fosforowy, kwas metafosforowy, chlorek cynkowy, tlenochlorek fosforu, chlorek acetylu, kwas szczawiowy, kwas mrówkowy, jod, związki magnezoorganiczne, kwas p-toluenosulfonowy.

Reakcja odszczepiania wody od alkoholu za pomocą kwasu siarkowego przebiega według schematu

$$R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + H_2SO_4 \xrightarrow{-H_2O} R \cdot CH_2 \cdot CH_2OSO_3H \xrightarrow{-H_2SO_4} R \cdot CH=CH_2$$

Własności utleniające kwasu siarkowego ograniczają jego zastosowanie. Etylen otrzymywany przez ogrzewanie alkoholu etylowego z kwasem siarkowym zanieczyszczony jest dwutlenkiem węgla i dwutlenkiem

siarki. Ilość tych zanieczyszczeń można wprawdzie zmniejszyć przez dodanie siarczanu miedziowego i pięciotlenku wanadu, lecz mimo tej modyfikacji sposób ten daje gorsze wyniki w porównaniu z innymi metodami otrzymywania etylenu. Na ogół stosując kwas siarkowy należy unikać wysokiej temperatury, a ilość kwasu siarkowego dawkować ostrożnie, ze względu na zwęglanie się substancji. Np.: podczas otrzymywania pentenu-1 z alkoholu amylowego należy używać znacznie mniejszych ilości kwasu siarkowego niż podczas otrzymywania propenu lub 2-metylopropenu z odpowiednich alkoholi, gdyż w przeciwnym razie następuje częściowe zwęglenie substancji [R. Adams, C. S. Marvel, O. Kamm, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1950 (1918)]. Użycie małych ilości kwasu siarkowego, czyli reakcja wobec dużego nadmiaru alkoholu, powoduje powstawanie znacznych ilości eteru i tym samym małą wydajność alkenu. Pomimo tych ograniczeń metoda odrywania wody od alkoholi za pomocą kwasu siarkowego ma zastosowanie praktyczne. Przez ogrzewanie cykloheksanolu z niewielką ilością kwasu siarkowego (6% wag.) do temp. 130° otrzymuje się cykloheksen z wydajnością ok. 80% [Org. Synth. Coll. Vol. I, 183 (1946)].

Trzeciorzędowe i niektóre wyższe drugorzędowe alkohole odszczepiają wodę przechodząc w alkeny już podczas powolnej destylacji z 4% (obj.) kwasu siarkowego [J. S. Senderens, Compt. rend. **154**, 778 (1912)].

Kwas metafosforowy stosuje się jako środek odwadniający do otrzymywania etylenu. Alkohol etylowy wkrapla się do kwasu metafosforowego w temp. 210—220°. Metodą tą otrzymuje się również inne alkeny; ma ona tę zaletę, że mała ilość kwasu metafosforowego wystarcza do przerobienia dużych ilości alkoholu, gdyż powstająca woda oddestylowuje w czasie reakcji.

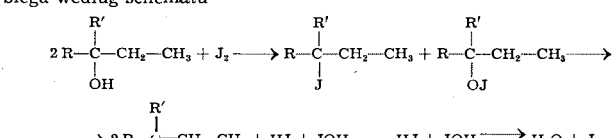
Przykładem odszczepienia wody od alkoholu za pomocą chlorku cynkowego jest otrzymywanie oktenu z alkoholu kaprylowego. Alkohol wkrapla się do chlorku cynkowego w temp. 200°.

W pewnych przypadkach stosowanie chlorku cynkowego okazało się niekorzystne; np. odwadnianie alkoholu amylowego za pomocą $ZnCl_2$ daje obok amylenu znaczne ilości produktów polimeryzacji [R. Adams, C. S. Marvel, O. Kamm, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1950 (1918)].

Kwasy szczawiowy i mrówkowy oraz kwaśny siarczan potasowy stosuje się często do odwadniania alkoholi terpenowych; alkohole te zależnie od użytego środka odwadniającego dają związki o różnym położeniu podwójnego wiązania, które w warunkach reakcji może ulec przesunięciu. Tak np. terpineol odwadniany kwaśnym siarczanem potasowym daje limonen, a odwadniany kwasem szczawiowym — terpinolen; natomiast odwadnianie kwasem siarkowym prowadzi do terpinu na skutek izomeryzacji terpinolenu [O. Wallach, Ann. **275**, 106 (1893)].

Alkohole trzecio- i niektóre drugorzędowe można przeprowadzić w al-

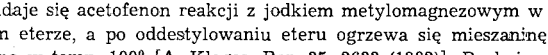
keny przez powolną destylację wobec małej ilości jodu (ok. 0,2%) [H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1748 (1915)]. Według Hibberta reakcja przebiega według schematu



Tą metodą otrzymuje się np. 2-metylobuten-2 z dwumetyloetylokarbinolu, tlenek mezytylu z odpowiedniego β-hydroksyketonu jak również aldehyd krotonowy z aldolu.

Kwas p-toluenosulfonowy stosuje się jako środek odszczepiający wodę od alkoholi drugo- i trzeciorzędowych [Wuyts, Bull. soc. chim. Belges **26**, 304 (1912)].

Halogenki magnezoorganiczne stosuje się jako środki odszczepiające wodę od alkoholi tylko w tych przypadkach, gdy alkohol będący materiałem wyjściowym otrzymuje się metodą Grignarda, wtedy syntezę alkoholu i odszczepienie od niego wody prowadzi się jednocześnie. Np.: chcąc otrzymać 1-metylo-1-fenyloetylen z dwumetylofenylokarbinolu poddaje się acetofenon reakcji z jodkiem metylomagnezowym w bezwodnym eterze, a po oddestylowaniu eteru ogrzewa się mieszaninę poreakcyjną w temp. 100° [A. Klages, Ber. **35**, 2633 (1902)]. Reakcja przebiega według schematu



Oderwanie wody od alkoholi wyższych lub alkoholi o bardziej skomplikowanej budowie przeprowadza się na ogół w sposób pośredni przez estryfikację alkoholu i późniejsze oderwanie cząsteczki kwasu [F. Krafft, Ber. **16**, 3020 (1883)]. Wiele alkoholi trzeciorzędowych przechodzi w warunkach acetylowania od razu w węglowodory nienasycone.

Przykładem odrywania dwóch cząsteczek wody od glikoli jest otrzymywanie pochodnych butadienu z odpowiednich butandioli-1,3 wobec kwasu fosforowego w temp. 300° [F. Bayer, Chem. Zentr. **1913**, II, 324], jak również przeprowadzenie pinakonu w 2,3-dwumetylobutadien wobec kwasu bromowodorowego lub trójchlorooctowego [L. P. Kyriakides, J. Am. Chem. Soc. **36**, 991 (1914)].

Katalityczne odrywanie elementów wody. Przepuszczanie par alkoholi nad tlenkiem glinowym, kaolinem, siarczanem glinowym, krzemianami glinowymi powoduje odszczepienie cząsteczki wody. Optymalną temperaturę należy określić doświadczalnie w każdym poszczególnym przy-

padku dla danego alkoholu i danego katalizatora. Oderwanie elementów wody od alkoholu za pomocą tlenku glinu prowadzi się w temp. 350—550°; w przypadku alkoholu butylowego i większości alkoholi wyższych otrzymuje się zwykle mieszaniny izomerów.

Odrywanie wody od hydroksykwasów. β-Hydroksykwasy łatwo odszczepiają cząsteczkę wody przechodząc w kwasy z podwójnym wiązaniem w położeniu α,β w stosunku do grupy karboksylowej. Jedynie w wyjątkowych przypadkach w szeregu związków alicyklicznych dobierając odpowiednie środki odwadniające można otrzymać kwasy β,γ-nienasycone. [O. Wallach, Ann. **365**, 257 (1909)]. β-Hydroksykwasy tracą cząsteczkę wody samorzutnie już podczas ogrzewania. Reakcja ta nie ma dużego znaczenia preparatywnego, gdyż na ogół kwasy nienasycone są dostępniejsze od odpowiednich hydroksykwasów. Większe znaczenie ma reakcja odszczepiania wody od hydroksykwasów dwukarboksylowych, np. kwasu jabłkowego, przy czym zależnie od warunków reakcji powstaje kwas fumarowy [A. Bayer, Ber. **18**, 676 (1885)] lub kwas maleinowy [K. Auschütz Ber. **14**, 2791 (1881)].

Odrywanie wody od soli amonowych i amidów. Sole amonowe niższych kwasów alifatycznych już przez ogrzewanie przechodzą w odpowiednie amidy; jest to jedna z metod ich otrzymywania. Tak np. mrówczan amonowy traci wodę podczas ogrzewania w temp. 150—180° [A. Braun, J. Am. Chem. Soc. **40**, 793 (1918)]. Octan amonowy ogrzewany w nadmiarze kwasu octowego przechodzi w acetamid [Org. Synth. Coll. Vol. I, 3 (1946)].

Przez oderwanie cząsteczki wody od amidów dochodzi się do nitryli. Reakcja ta ma znaczenie preparatywne dla otrzymywania nitryli wyższych kwasów tłuszczowych, ponieważ nitryle niższych kwasów otrzymuje się łatwiej inną metodą. Do odwadniania amidów stosuje się pięciotlenek fosforu, pięciosiarczek fosforu, chlorek tionylu. Amid ogrzewa się z pięciotlenkiem fosforu przy jednoczesnym oddestylowaniu powstającego nitrylu pod zmniejszonym ciśnieniem [F. Kraft, B. Stauffer, Ber. **15**, 1729 (1888)].

ODRYWANIE CHLOROWCOWODORU OD JEDNO- I DWUCHLOROWCOALKANOW ORAZ JEDNO- I DWUCHLOROWCOKWASOW

Przez oderwanie cząsteczki chlorowcowodoru dochodzi się do związków nienasyconych. Jako środki odszczepiające chlorowcowodór stosuje się wodorotlenek potasowy w roztworze alkoholowym lub wodnym, stały wodorotlenek potasowy, wapno sodowane, amidek sodowy, tlenek ołowiawy, dwumetyloaminę, dwumetyloanilinę, pirydynę, chinolinę. O wyborze środka odszczepiającego chlorowcowodór decyduje budowa związku wyjściowego oraz pożądanego produktu reakcji. Przez traktowanie chlorowcoalkanu wodnym roztworem KOH otrzymuje się obok alkenu znaczne

ilości alkoholu, wydajność alkenu wzrasta przy tym ze wzrostem stężenia roztworu KOH. W celu otrzymywania węglowodorów nienasyconych częściej stosuje się alkoholowy roztwór KOH, przy czym ubocznie powstają etery. Gdy chlorowcowodór odszczepia się trudno, konieczne jest stosowanie stałego wodorotlenku potasowego [G. Fischer, K. Löwenberg. Ann. **494**, 272 (1932)].

Reakcję oderwania chlorowcowodoru można prowadzić także katalitycznie w wyższej temperaturze. Z odpowiednich chlorowcoalkanów w temperaturze czerwonego żaru otrzymuje się węglowodory nienasycone w obecności glinki jako katalizatora [J. B. Senderens, Compt. rend. **146**, 1211 (1908)]. Jako inne katalizatory stosuje się: chlorek barowy, chlorek niklowy, chlorek ołowiawy.

Oderwanie cząsteczki chlorowcowodoru od jednochlorowcoalkanów i β-chlorowcokwasów. Reakcja odrywania chlorowcowodoru od chlorowcoalkanów i chlorowcocykloalkanów nie ma dużego zastosowania jako metoda otrzymywania węglowodorów nienasyconych, gdyż na ogół chlorowcoalkany otrzymuje się z alkoholi, które bezpośrednio można przeprowadzić w alkeny. Stosuje się ją jednak w tych przypadkach, gdy odrywanie chlorowcowodoru od chlorowcoalkanu daje produkt bardziej jednorodny niż odszczepienie wody od alkoholu.

Oderwanie cząsteczki chlorowcowodoru zachodzi zgodnie z regułą Zajcewa, a poza tym tak, jak w przypadku odrywania wody od alkoholu. Najłatwiej odszczepiają chlorowcowodór chlorowcoalkany trzeciorzędowe, najtrudniej pierwszorzędowe. Trzeciorzędowy jodek lub chlorek butylu poddany działaniu stężonego alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego przechodzi całkowicie w 2-metylopropen; bromek izopropylu daje w tych warunkach 75% propenu; z bromku propylu otrzymuje się zaledwie 20% propenu obok 60% eteru etylopropylowego [J. V. Nef, Ann. **309**, 126 (1899)]. Trzeciorzędowe chlorowcoalkany już wobec pirydyny przechodzą w odpowiednie związki nienasycone [A. Klages, S. Heilmann, Ber. **37**, 1451 (1904)].

O położeniu podwójnego wiązania decyduje między innymi odczynnik zastosowany do oderwania chlorowcowodoru. Na przykład jodek izoamylu pod wpływem alkoholowego KOH przechodzi w 3-metylobuten-1, natomiast ogrzewany do temp. 220° z bezwodnym tlenkiem ołowiawym daje 2-metylobuten-2 [H. Eltkow, Ber. **11**, 414 (1878)].

β-Chlorowcokwasy odszczepiają łatwo chlorowcowodór przechodząc w kwasy α,β-nienasycone; w wyjątkowych przypadkach w szeregu związków alicyklicznych w odpowiednich warunkach reakcji powstają kwasy β,γ-nienasycone. Odszczepienie chlorowcowodoru zachodzi już podczas ogrzewania β-chlorowcokwasów z roztworem węglanu sodowego. Reakcja ta nie ma znaczenia preparatywnego z tych samych powodów, co odwad-

nianie β-hydroksykwasów. Natomiast nienasycone kwasy dwukarboksylowe otrzymuje się przez oderwanie chlorowcowodoru od odpowiedniego chlorowcokwasu. Zależnie od warunków reakcji powstają izomery cis lub trans. Na przykład przez ogrzewanie kwasu bromobursztynowego powyżej jego temperatury topnienia lub przez gotowanie w wodzie otrzymuje się kwas fumarowy.

Oderwanie dwóch cząsteczek chlorowcowodoru od dwuchlorowcoalkanów, dwuchlorowcocykloalkanów i α,β-dwuchlorowcokwasów. Oderwanie dwóch cząsteczek chlorowcowodoru od 1,3- i 1,4-dwuchlorowcoalkanów prowadzi do alkadienów o sprzężonym układzie wiązań podwójnych. Jeśli oba atomy chlorowca są związane z tym samym atomem węgla otrzymuje się alkiny; w przypadku gdy atomy chlorowca znajdują się przy węglach sąsiednich, przez oderwanie dwóch cząsteczek chlorowcowodoru powstają bądź alkadieny o sprzężonym układzie wiązań podwójnych, bądź też alkiny.

2-Metylo-2,3-dwubromobutan wobec wapna sodowanego w temp. 600° daje z dobrą wydajnością izopren [C. Harries, Ann. **383**, 164 (1911)].

Reakcja odrywania dwóch cząsteczek chlorowcowodoru od związków o wzorze ogólnym $R \cdot CX_2 - CH_2 \cdot R'$ i $R \cdot CHX - CHX \cdot R'$ ma duże znaczenie preparatywne do otrzymywania alkinów; odrywanie chlorowcowodoru od związków $R \cdot CHX—CHX \cdot R'$ ma zastosowanie również jako metoda otrzymywania kwasów nienasyconych z potrójnym wiązaniem. Reakcja ta przebiega w dwóch etapach

$$R \cdot CX_2—CH_2 \cdot R' \longrightarrow R \cdot CX{=}CH \cdot R' \longrightarrow R \cdot C{\equiv}C \cdot R'$$

$$R \cdot CHX—CHX \cdot R' \longrightarrow R \cdot CH{=}CX \cdot R' \longrightarrow R \cdot C{\equiv}C \cdot R'$$

Ponieważ w pierwszym stadium reakcji powstaje chlorowcozwiązek, w którym chlorowiec stoi przy węglu związanym podwójnie, druga cząsteczka chlorowcowodoru odszczepia się trudno; zatem reakcję otrzymywania alkinów prowadzi się w wyższej temperaturze i wobec energicznie działających środków odciągających chlorowcowodór. Zastosowanie alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego prowadzi w drugim etapie reakcji do znacznej ilości eteru o wzorze ogólnym $R \cdot CH = C(OC_2H_5)R'$, dlatego niejednokrotnie korzystniejsze jest stosowanie stałego wodorotlenku potasowego. Np. ω-bromostyren ogrzewany w temp. 130° z KOH w bezw. alkoholu przechodzi zaledwie w 60% w fenyloacetylen dając przy tym duże ilości odpowiedniego eteru [J. V. Nef, Ann. **308**, 265 (1899)]. Zastosowanie stałego wodorotlenku potasowego oraz temp. 200° powiększa wydajność fenyloacetylenu do 80% [J. C. Hessler, J. Am. Chem. Soc. **44**, 425 (1922)].

W przypadku związków o wzorze ogólnym $R \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ korzystniejsze jest stosowanie amidku sodowego zamiast wodorotlenku

potasowego, gdyż powstające w reakcji alkiloacetyleny wobec wodorotlenków metali alkalicznych w wyższej temperaturze ulegają izomeracji, przy czym wiązanie potrójne przesuwa się ku środkowi łańcucha węglowego:

$$R \cdot CH_2 \cdot C{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} R \cdot C{\equiv}C \cdot CH_3$$

Przykładem stosowania amidku sodowego jako środka odrywającego chlorowcowodór jest otrzymywanie oktyloacetylenu z 2-bromodecylenu-1 [Bourguel, Ann. Chim. [10] 3, 231 (1925)].

W reakcji odrywania HX od związków typu $R \cdot CHX — CH_2X$ zbędne jest wyodrębnianie jednochlorowcopochodnej powstającej w pierwszym etapie reakcji. W przypadku związków o wzorze $R \cdot CHX—CHX \cdot R$ w pierwszym stadium reakcji powstaje mieszanina stereoizomerów cis i trans, różniących się łatwością odszczepiania następnej cząsteczki chlorowcowodoru. Niejednokrotnie wskazane jest wówczas zatrzymanie reakcji na pierwszym jej etapie i rozdzielenie stereoizomerów lub w miarę możliwości przeprowadzenie jednego stereoizomeru w drugi. Tak np. otrzymując kwas fenylopropiolowy z kwasu α, β-dwubromo-β-fenylopropionowego można wyodrębnić (po oderwaniu na zimno jednej cząsteczki bromowodoru za pomocą bardzo rozc. KOH) mieszaninę stereoizomerycznych kwasów α-bromocynamonowych i przez ogrzewanie do temp. 160° przeprowadzić odmianę cis w odmianę trans [A. Michael, Ber. **34**, 3648, (1901)]. Mieszaninę tę można również rozdzielić przeprowadzając kwasy α-bromocynamonowe w sole barowe [J. Sudborough, J. Thomson, J. Chem. Soc. **83**, 1155 (1903)]. Drugą cząsteczkę bromowodoru odrywa się przez ogrzewanie z 20-proc. roztworem KOH w temperaturze nie przekraczającej 100°. W przypadku samego kwasu fenylopropiolowego rozdzielenie stereoizomerów nie jest konieczne, gdyż kwas ten można otrzymać z dobrą wydajnością przez jednoczesne oderwanie obydwóch cząsteczek HBr. Omówione sposoby rozdzielania stereoizomerów należy traktować jako cenne wskazówki stosowane przy otrzymywaniu pochodnych kwasu fenylopropiolowego.

Kwasy α, β-dwuchlorowcodwukarboksylowe odszczepiają stosunkowo łatwo dwie cząsteczki chlorowcowodoru. Kwas α,β-dwubromobursztynowy traktowany alkoholowym roztworem KOH przechodzi w kwas acetylenodwukarboksylowy [A. Baeyer, Ber. **18**, 674, 2269 (1885)].

1,2-Dwuchlorowcocykloalkany odszczepiając dwie cząsteczki chlorowcowodoru pod wpływem dwumetyloaminy, dwumetyloaniliny, chinoliny przechodzą w cykloalkadieny; 1,4-dwuchlorowcocykloalkeny-2 dają cykloalkatrieny o sprzężonym układzie wiązań podwójnych. Zastosowanie alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego nie daje tego samego wyniku; odrywa się wówczas jedna tylko cząsteczka chlorowcowodoru,

a drugi atom chlorowca ulega podstawieniu grupą etoksylową [K. Willstätter, Ann. **317**, 204 (1901)]. Zastosowanie dwumetyloaminy prowadzi również do oderwania tylko jednej cząsteczki chlorowcowodoru, drugi atom chlorowca zostaje zastąpiony resztą $-N(CH_3)_2$. Cykloalkadien otrzymuje się w tym przypadku przez dalsze metylowanie otrzymanej aminy, przeprowadzenie jej w czwartorzędową zasadę amoniową, a następnie jej rozkład termiczny. Stosując natomiast chinolinę do oderwania HX otrzymuje się bezpośrednio cykloalkadien [A. Baeyer, Ann. **278**, 94 (1894)]. W pierwszym stadium powstaje prawdopodobnie halogenek cykloalkenochinoliniowy, który w warunkach reakcji (temp. ok. 200°) rozkłada się dając cykloalkadien. Tymi sposobami otrzymano cykloheksadien [A. Baeyer, Ann. **278**, 94 (1894)], cykloheptatrien [K. Willstätter, Ann. **317**, 204 (1901)] i cyklooktatetraen [K. Willstätter, Ber. **46**, 517 (1913)].

Z 1,2-dwubromocykloalkanów o pierścieniu kilkunastoczłonowym przez oderwanie dwóch cząsteczek bromowodoru można otrzymać cykloalkiny. Z 1,2-dwubromocyklopentadekanu otrzymano cyklopentadecyn. Ogrzewanie w alkoholowym roztworze wodorotlenku potasowego powodowało oderwanie pierwszej cząsteczki HBr. Drugą cząsteczkę bromowodoru odrywano stosując wielogodzinne ogrzewanie z alkoholowym roztworem KOH w zatopionych rurach w temp. 150—175° [L. Ruzicka, M. Hürbin, A. Boekenoogen, Helv. Chim. Acta, **16**, 498 (1933)].

Odrywanie chlorowca od dwu- i czterochlorowcoalkanów oraz ich pochodnych. Oderwanie jednej lub dwóch cząsteczek chlorowca od odpowiednich dwu- lub czterochlorowcopochodnych prowadzi w zależności od położenia chlorowca do alkenów, alkadienów lub alkinów.

Reakcja oderwania chlorowca od dwuchlorowcoalkanów nie ma znaczenia preparatywnego do otrzymywania alkenów, ma natomiast duże znaczenie jako metoda wyodrębniania i oczyszczania związków nienasyconych. Niejednokrotnie zanieczyszczone związki nienasycone przeprowadza się w trudno rozpuszczalne, dobrze krystalizujące dwubromki lub dwuchlorki, z których następnie przez oderwanie bromu lub chloru otrzymuje się związki wyjściowe w stanie czystym. Także w reakcjach związków nienasyconych, w których wiązanie podwójne mogłoby ulec zaatakowaniu, zabezpiecza się je przez przyłączenie chlorowca, a po ukończonej reakcji przez odszczepienie chlorowca regeneruje się wiązanie nienasycone. Na przykład chcąc otrzymać z akroleiny kwas akrylowy przeprowadza się ją najpierw w aldehyd α,β-dwubromopropionowy, który utlenia się, a potem przez oderwanie bromu od kwasu α,β-dwubromopropionowego otrzymuje się kwas akrylowy.

Gdy przez oderwanie chlorowca teoretycznie możliwe jest powstawanie stereoizomerycznych związków nienasyconych, tworzy się głównie związek bardziej trwały. Tak np. kwasy α,β-dwubromobursztynowe dają

kwas fumarowy, ester kwasu α,β-dwubromo-β-fenylopropionowego przechodzi głównie w ester kwasu trans-cynamonowego.

Dwujodoalkany, w których atomy jodu znajdują się przy węglach sąsiednich, odszczepiają cząsteczkę jodu z łatwością; są one bardzo nietrwałe, gdyż już w chwili powstawania przechodzą w odpowiednie alkeny.

Do odrywania bromu i chloru stosuje się: cynk w postaci pyłu lub wiórków w alkoholu, wodzie lub w wilgotnym eterze; cynk w kwasie octowym w przypadku związków z dwoma atomami chlorowca przy węglach sąsiednich działa również jako środek odrywający chlorowce [K. Brand, Ber. **54**, 1987 (1921)]. Dwubromo- i dwuchloroalkany można również przeprowadzić w alkeny za pomocą jodku sodowego w acetonię [H. Finkelstein, Ber. **43**, 1530 (1910)]. Powstające w pierwszej chwili odpowiednie dwujodoalkany odszczepiają jod przechodząc w alkany.

Jako przykłady odrywania bromu za pomocą cynku w alkoholu można przytoczyć otrzymywanie pochodnych acetylenu ze związków o wzorze ogólnym $R \cdot CBr{=}CHBr$ [R. Lespieau, Bull. soc. chim. **29**, 532 (1921)]. 1,3-Dwubromopropen traktowany cynkiem w 80-proc. alkoholu daje allen.

Stosując magnez do odrywania chlorowca dodaje się go w postaci wiórków porcjami do roztworu chlorowcozwiązku w eterze. Metodą tą otrzymuje się ilościowo 3,4-dwuhydronaftalen z 1,2-dwubromotetraliny, podczas gdy zastosowanie w tym przypadku cynku w alkoholu prowadzi do 30% wydajności, gdyż ubocznie powstają produkty polimeryzacji 3,4-dwuhydronaftalenu. Gdy zastosować cynk w eterze, acetonie czy benzenie reakcja odszczepienia bromu przebiega gwałtowniej i ilość produktów polimeryzacji znacznie wzrasta [J. Braun, G. Kirschbaum, Ber. **54**, 604 (1921)].

267. ETYLEN

Opracowali J. Beer i St. Lewak

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol etylowy (110 ml)	90 g	Kolba kulista z szeroką szyją	1,5 l
Kwas siarkowy stęż. (130 ml)	225 g	Wkraplacz	200 ml
Wodorotlenek sodowy 4 n		Łaźnia piaskowa	
Piasek	30 g	2 T-rurki	
		Płuczka	
		Flaszka Wulfa	
		Rurki szklane	

Reakcję odwadniania alkoholu etylowego przeprowadza się w mocnej kolbie kulistej z szeroką szyją poj. ok. 1,5 l. W szczelnie dopasowanym korku umieszcza się termometr, tak aby sięgał prawie do dna kolby oraz dość szeroką T-rurkę (*1*). Przed zamknięciem kolby wsypuje

się do niej 30 g suchego, czystego, drobnoziarnistego piasku (*2*). Do T-rurki wprowadza się długą rurkę odpływową wkraplacza poj. 200 ml. Dolny brzeg nasuniętego na tę rurkę kawałka węża gumowego nakłada się na górną część T-rurki (por. rys. 181). Niezależnie od tego należy wkraplacz umocować w łapie. Boczny wylot T-rurki łączy się kawałkiem węża gumowego z jednym z ramion drugiej T-rurki. Drugie jej ramię łączy się z płuczką, wypełnioną kwasem siarkowym, a pozostały wylot za pomocą rurki z górnym otworem wkraplacza. Płuczka jest połączona dalej ze zgiętą rurką, sięgającą prawie do dna flaszki Wulfa, w której znajduje się 4 n roztwór wodorotlenku sodowego. Środkowy otwór flaszki Wulfa zatkany jest korkiem z pionową rurką bezpieczeństwa, której dolny koniec zanurzony jest 2—4 mm poniżej poziomu cieczy (*3*). Podczas reakcji należy zwracać uwagę, aby słup roztworu wodorotlenku w rurce bezpieczeństwa wznosił się nie wyżej niż 20 cm ponad poziom cieczy (patrz rys. 180). Otrzymany gaz zbiera się do gazometru albo używa bezpośrednio do dalszej reakcji (np. pochłania się w płuczce z bromem w celu otrzymania bromku etylenu). Przez wkraplacz wlewa się do kolby świeżo sporządzoną ciepłą mieszaninę 20 g (25 ml) alkoholu etylowego i 120 g (70 ml) stęż. kwasu siarkowego. Następnie zamyka się kran wkraplacza i wlewa do niego mieszaninę 70 g (85 ml) alkoholu i 105 g (60 ml) kwasu siarkowego. Zamyka się górny otwór wkraplacza korkiem z rurką i umieściwszy pod kolbą łaźnię piaskową (*4*) mieszaninę reagującą ogrzewa się ostrożnie do temp. ok. 160°. Skoro etylen zacznie się żywo wydzielać, rozpoczyna się powolne wkraplanie mieszaniny alkoholu i kwasu siarkowego, regulując wkraplanie tak, aby reakcja przebiegała równomiernie bez nadmiernego pienienia się (*5*). Po wprowadzeniu całej zawartości wkraplacza ogrzewa się kolbę aż do zakończenia wydzielania się gazu. Następnie palnik gasi się, wyjmuje korek z górnego otworu wkraplacza i pozwala kolbie ostygnąć. Czas trwania reakcji nie powinien przekroczyć dwu godzin.

Uwagi

1. Średnica wewnętrzna T-rurki musi być co najmniej o 1—2 mm większa od zewnętrznej średnicy rurki wkraplacza.

2. Kwarc działa przyspieszająco na proces odszczepiania wody. Piasek można zastąpić taką samą ilością odwodnionego (wyprażonego) siarczanu glinowego.

3. Drobne domieszki alkoholu i eteru zostają zatrzymane przez kwas siarkowy. Ponieważ etylen w zetknięciu z gorącym kwasem siarkowym łączy się na kwas etylosiarkowy, należy zwracać baczną uwagę na temperaturę kwasu w płuczce i w razie potrzeby chłodzić płuczkę mieszaniną lodu i soli. Roztwór wodorotlenku we flaszce Wulfa pochłania z etylenu

domieszkę bezwodnika kwasu siarkowego. Otrzymany tą metodą etylen zawiera jeszcze pewną ilość tlenku węgla.

4. Łaźnię piaskową można zastąpić siatką z azbestem.

5. Występujące niekiedy silne pienienie się można zmniejszyć stosując wolniejsze ogrzewanie. Wytwarzanie się piany jest spowodowane utleniającym działaniem kwasu siarkowego, piana nie występuje przy użyciu kwasu fosforowego.

Metody otrzymywania

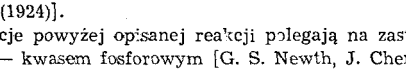
Etylen można otrzymać z alkoholu i stęż. kwasu siarkowego [Erlenmeyer, Bunte, Ann. **168,** 64, (1873); **192,** 244 (1878)] z jodku albo bromku etylu przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego [J. U. Nef, Ann. **309,** 130 (1899); Ad. Lieben, Rossi, Ann. **158,** 166 (1871)] lub z bromku etylenu i granulowanego cynku [J. H. Gladstone, A. Triebe, Ber. **7,** 365 (1874); Sabanejew, Ż. rus. fiz. chim. obszcz. **9,** 33 (1877); L. Moser, F. Lindinger, Monatsh. **44,** 150 (1923); Ott, Helv. Chim. Acta, **7,** 890 (1924)].

Modyfikacje powyżej opisanej reakcji polegają na zastąpieniu kwasu siarkowego — kwasem fosforowym [G. S. Newth, J. Chem. Soc. **79,** 915 (1901); W. Clutterbuck, J. B. Cohen, J. Chem. Soc. **121,** 124 (1922); L. Moser, F. Lindinger, Monatsh. **44,** 146 (1923)] i piasku (lub siarczanu glinowego) — miedzią [L. Moser, F. Lindinger, Monatsh. **44,** 142 (1923)].

268. AMYLEN

Opracowali J. Beer i St. Lewak

A. 2-Metylobuten-2 (trójmetyloetylen)



Odczynniki

Alkohol amylowy trzeciorzędowy (2-metylobutanol-2)	44 g
Kwas siarkowy stęż.	34 ml
Siarczan magnezowy	
Wodorotlenek sodowy (roztwór 10-proc.)	

Aparatura

Kolba kulista	500 ml
Deflegmator	
Chłodnica Liebiga	
Kolba ssawkowa	
Rozdzielacz	
Kolba stożkowa	

Do kolby kulistej poj. 500 ml wlewa się uprzednio przygotowany i ostudzony do temperatury pokojowej rozc. (34 ml stęż. kwasu i 64 ml wody) kwas siarkowy i 44 g (54,5 ml, 0,5 mola) 2-metylobutanolu-2 oraz wrzuca się kilka kawałków porowatej porcelany (*1*). Kolbę zaopatruje się w deflegmator z termometrem; deflegmator łączy się z chłodnicą Liebiga;

jako odbieralnik służy kolba ssawkowa. Kolbę ostrożnie ogrzewa się podstawiając łaźnię lub miskę z gorącą wodą (2). Wkrótce zaczyna destylować produkt. Ogrzewanie reguluje się tak, aby temperatura wskazywana przez termometr umieszczony w deflegmatorze nie przewyższała 42° i aby krople destylatu spadały do odbieralnika co 0,5—1,5 sek. Destylację przerywa się, gdy temperatura zacznie wzrastać ponad 42°.

Destylat wytrząsa się w rozdzielaczu z 10 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego (3), a następnie z 10 ml wody. Produkt suszy się bezw. siarczanem magnezowym lub bezw. chlorkiem wapniowym i sączy. Tak oczyszczony amylen jest dostatecznie czysty i można go stosować do większości syntez.

Wydajność: 22 g (70% wyd. teor.).

Czysty 2-metylobuten-2 wrze w temp. 38,4°.

Uwagi

1. Amylen jest cieczą bardzo łatwo lotną i łatwo palną, dlatego w czasie prowadzenia reakcji należy pogasić wszystkie palniki w promieniu 3 m. Amylen przechowuje się w szczelnych naczyniach.

2. Zamiast ogrzewania gorącą wodą można stosować ogrzewanie za pomocą promieni podczerwonych (lampa o mocy 250 W), regulując ogrzewanie przez zmianę odległości lampy od kolby.

3. Służy on do usunięcia ewentualnych domieszek kwasu siarkowego.

B. Penten-2 (sym. metyloetyloetylen)

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

Odczynniki		Aparatura
Alkohol amylowy drugorzędowy (pentanol-2)	44 g	Aparaturę stosuje się taką jak przy otrzymywaniu 2-metylobutenu-2
Kwas siarkowy rozc. (1 : 1)	70 ml	
Siarczan magnezowy		
Wodorotlenek sodowy roztwór 10-proc.		

Reakcję prowadzi się podobnie do reakcji opisanej powyżej. Różnica polega na tym, że używa się do reakcji 70 ml kwasu siarkowego (1 : 1) oraz 44 g (54,5 ml, 0,5 mola) pentanolu-2. Destylat zbiera się w temp. poniżej 40°. Temperatura wrzenia czystego pentenu-2 wynosi 36,4°.

Metody otrzymywania

2-Metylobutanol-2 można otrzymać w laboratorium z acetonu i bromku etylomagnezowego [J. Meisenheimer, Ann. **442**, 202 (1925)].

2-Metylobuten-2 otrzymuje się z 2-jodo-3-metylobutanu działając

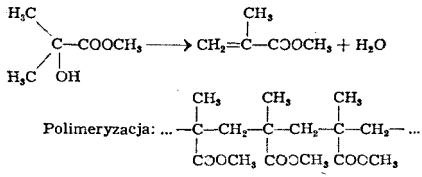
alkoholowym roztworem KOH [A. Wiszniegradskij, Ann. **190**, 365 (1878)] albo przez odciągnięcie wody z 2-metylobutanolu-2 za pomocą kwasu bromowodorowego [Arthur Michael, F. Zeidler, Ann. **385**, 257 (1911)], jodowodorowego [L. P. Kyriakides, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1002 (1914)] lub p-toluenosulfonowego [H. Wuyts, Bull. soc. chim. Belg. **26**, 305 (1912)].

Pentanol-2 można otrzymać redukując metylopropyloketon amalgamatem sodowym [C. Friedel, Jahresber. Chem. **1869**, 513; A. Bielohoubek, Ber. **9**, 924 (1876)] lub sodem [L. Clarke Ber. **40**, 353 (1907); Am. Chem. J., **39**, 89 (1908)] albo z aldehydu octowego i bromku propylomagnezowego [R. H. Pickard, J. Kenyon, J. Chem. Soc. **99**, 56 (1911)].

Penten-2 powstaje podczas działania alkoholowym roztworem KOH na 3-jodopentan [E. Wagner, A. Zajcew, Ann. **175**, 375 (1875), **179**, 302 (1875)] lub podczas odwadniania dwuetylokarbinolu pięciotlenkiem fosforu [C. Harries, Ann. **395**, 243 (1913)] bądź też kwasem p-toluenosulfonowym [H. van Risseghem, Compt. rend. **158**, 1694 (1914), Chem. Zentr. **1914**, II, 304].

269. METAKRYLAN METYLU

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
α-Hydroksyizomaślan metylu	25 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Fosforan trójkrezylowy	75 g	Chłodnica zwrotna	
Pięciotlenek fosforu	9 g	Chłodnica Liebiga	
Brąz miedziany	0,2 g	Kolba stożkowa	200 ml
Węglan sodowy		Mieszadło mechaniczne	
Siarczan sodowy		Łaźnia olejowa	

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne, umieszczonej na łaźni olejowej wprowadza się 75 g fosforanu trójkrezylowego, 9 g pięciotlenku fosforu i 0,2 g brązu miedzianego. Uruchamia się mieszadło, przy czym następuje częściowe rozpuszczenie odczynników. Wówczas nie przestając mieszać dodaje się powoli 25 g (ok. 0,2 mola) α-hydroksyizomaślanu metylowego i utrzymuje temperaturę łaźni poniżej temp. 65°. Po całkowitym dodaniu tego odczynnika podnosi się temperaturę łaźni utrzymując ją w granicach 80—100° w ciągu 3 godz. Po ukończeniu reakcji zamienia się

chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i oddestylowuje frakcję wrzącą poniżej temp. 170° zbierając destylat do oziębianego odbieralnika. Destylat stanowi surowy ester metakrylowy. Przemywa się go 10-proc. roztworem wodnym węglanu sodowego i suszy bezw. siarczanem sodowym. Produkt destyluje się ponownie znad niewielkiej ilości brązu miedzianego (*1*) i zbiera frakcję wrzącą w temp. 97—100° (*2*).

Wydajność: ok. 16—18 g (ok. 76—88% wyd. teor.).

Metakrylan metylu jest cieczą bezbarwną o *tw.* 100,3° i charakterystycznym zapachu; jest on nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych. Polimeryzuje pod wpływem ciepła lub promieni pozafiołkowych na polimery ciekłe (o rozmaitej lepkości) lub stałe. Polimery stałe są termoplastyczne, bardzo przezroczyste, odporne na działanie czynników atmosferycznych, światła i czynników chemicznych. Polimery te są rozpuszczalne w lod. kwasie octowym i pewnych estrach.

P o l i m e r y z o w a n i e: Przygotowuje się kilka 5-gramowych próbek estru w zakorkowanych probówkach. Probówki umieszcza się w łaźni o temp. 60°. Próbki wyjmuję się po upływie 12, 24 i 48 godz. oraz po upływie 5 dni.

Otrzymuje się szereg polimerów o różnej konsystencji, od konsystencji ciekłej do stałej.

Uwagi

1. Środkiem przeciwdziałającym polimeryzacji estru podczas destylacji jest brąz miedziany, siarka lub dwufenyloamina.

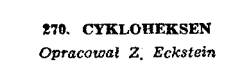
2. Metakrylan metylowy można przechowywać dłużej przez dodanie niewielkiej ilości hydrochinonu, który przeciwdziała polimeryzacji.

Metody otrzymywania

Metykrylan metylu otrzymuje się przez odwodnienie α-hydroksyizomaślanu metylowego [Alyea, Gartland i Graham, Ind. Eng. Chem. **34**, 458 (1942)].

270. CYKLOHEKSEN

Opracował Z. Eckstein



Odczynniki		Aparatura
Cykloheksanol	100 g	Kolba kulista z dwiema szyjami 500 ml
Bezwodnik kwasu ftalowego	148 g	Kolumna destylacyjna bez wypełnienia ∅ 5 cm, wys. 80 cm
Kwas benzenosulfonowy (patrz **41**)	5 g	

Siarczan sodowy bezw.	50 g
Sól kuchenna	200 g
Lód	500 g

Nasadka destylacyjna	
Wkraplacz	100 ml
Kolba ssawkowa	250 ml
Chłodnica Liebiga	
Przedłużacz	
Zestaw do destylacji zwykłej	
Łaźnia olejowa	
Garnek	1 l
Kolby stożkowe	200 ml
Deflegmator Vigreux	

W kolbie kulistej z dwiema szyjami, poj. 500 ml, umieszcza się 148 g (1 mol) bezwodnika kwasu ftalowego i 5 g (0,03 mola) kwasu benzenosulfonowego. W środkowym otworze umieszcza się nie wypełnioną kolumnę destylacyjną i po założeniu nasadki łączy się ją z chłodnicą Liebiga. Jako odbieralnik stosuje się kolbę ssawkową poj. 250 ml, chłodzoną lodem i solą. W drugim otworze kolby umocowuje się wkraplacz poj. 100 ml, zawierający 100 g (1 mol) cykloheksanolu (*1*). Do kolby reakcyjnej wkrapla się 10 ml cykloheksanolu i podgrzewa mieszaninę na łaźni olejowej do słabego wrzenia; następnie w ciągu ok. 60 min. wkrapla się resztę cykloheksanolu (2), po czym ogrzewa się jeszcze 15—20 min. dla zakończenia reakcji. Przy starannym wykonaniu reakcji jedno napełnienie kolby reakcyjnej może służyć kilkakrotnie do odwodnienia cykloheksanolu (*3*). Z pozostałości regeneruje się kwas ftalowy (*4*). Otrzymany destylat oddziela się od wody i po osuszeniu bezw. siarczanem sodowym destyluje ponownie z zastosowaniem deflegmatora Vigreux zbierając frakcję o *tw.* 82—84° (*5*).

Wydajność: 64—50 g cykloheksenu (80—61% wyd. teor.).

Uwagi

1. Cykloheksanol powinien być bezwodny i mieć *tw.* 159—161°.

2. Następuje odwodnienie cykloheksanolu; destylujące pary cykloheksenu porywają z sobą wodę powstałą w reakcji. Temperatura par destylatu powinna wynosić 88—89° (termometr osadzony w nasadce destylacyjnej). W kolumnie pojawiają się pod koniec reakcji duże iglaste kryształy przesublimowanego bezwodnika ftalowego.

3. Jednorazowe napełnienie kolby reakcyjnej pozwala na pięciokrotne powtórzenie odwodnienia cykloheksanolu w ilościach po 100 g. Wydajności są np. następujące: 78, 80,5, 68, 63,5 i 61% — średnio 70%.

4. Pozostałość w kolbie reakcyjnej rozpuszcza się dość trudno w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego; kolbę należy ogrzewać na łaźni wodnej. Regeneruje się ok. 70% czystego kwasu ftalowego (w stosunku do bezwodnika ftalowego).

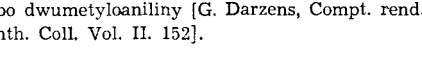
5. W kolbie zostają zwykle pogony, które przy następnym odwodnieniu należy dodać do cykloheksanolu.

Metody otrzymywania

Powyższa metoda jest modyfikacją sposobu F. Petru [Chem. Listy, **42**, 54 (1948); **43**, 75 (1949)], można ją stosować do odwadniania innych alkoholi do odpowiednich związków nienasyconych. Inne metody otrzymywania cykloheksenu polegają na ogrzewaniu bromocykloheksanu z chinoliną [A. Baeyer, Ann. **278**, 107 (1894), odwodnieniu cykloheksanolu przez ogrzewanie z kwaśnym siarczanem potasowym [L. Brunel, Bull. soc. chim. [3] **33**, 270 (1905)], z bezwodnym kwasem szczawiowym [N. Zieliński, J. Zelikow, Ber. **34**, 3252 (1901)], na przepuszczaniu par cykloheksanolu nad ziemią aktywną w temp. 160° [G. Chavanne, B. van Roehan, Bull. soc. chim, Belg. **22**, 410 (1908); Chem. Zentr. **1909**, I, 73]. Odwadnianie cykloheksanolu zachodzi też pod wpływem kwasu siarkowego, fosforowego lub pod wpływem działania chlorku tionylu w obecności pirydyny albo dwumetyloaniliny [G. Darzens, Compt. rend. **152**, 1316 (1911); Org. Synth. Coll. Vol. II. 152].

271. KWAS FUMAROWY

Opracował J. Wróbel



Odczynniki			Aparatura	
Kwas bursztynowy		118 g	Kolba kulista	1 l
Trójbromek fosforu		212 g	Kolba kulista	750 ml
Brom	(98,5 ml)	307 g	Nasadka trójdrożna	
			Nasadka dwudrożna	
			Chłodnica zwrotna	
			Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
			Wkraplacz	100 ml

Do kolby kulistej poj. 750 ml, umieszczonej na łaźni wodnej i zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną połączoną z absorberem do pochłaniania bromowodoru, wprowadza się 118 g (1 mol) kwasu bursztynowego (*1*), oraz 212 g świeżo przedestylowanego trójbromku fosforu (*2*). Następnie mieszając wkrapla się 307 g (98,5 ml) suchego bromu (*3*). Wkraplanie bromu trwa ok. 2 godz. W czasie wkraplania masa w kolbie stopniowo gęstnieje i wreszcie staje się tak gęsta, że mieszanie jest bardzo utrudnione; wtedy wyłącza się mieszadło, wkrapla pozostały brom i mieszaninę reagującą pozostawia przez noc. Następnie ogrzewa się zawartość kolby na łaźni wodnej mieszając dopóty,

dopóki brom nie zniknie całkowicie, co następuje po upływie ok. 4 godz. Ogrzewanie powinno się tak prowadzić, aby pary bromu nie uchodziły przez chłodnicę.

Produkt reakcji (gęsta ciecz) przenosi się do wkraplacza i wkrapla powoli do 300 ml wrzącej wody w kolbie poj. 1 l, zaopatrzonej w nasadkę dwudrożną i chłodnicę zwrotną. Pod koniec wkraplania wypadają białe kłaczki wytworzonego kwasu fumarowego. Po skończonym wkraplaniu dodaje się do kolby taką ilość wody (ok. 500 ml), aby przy wrzeniu osad całkowicie rozpuścił się; następnie gotuje się w ciągu 30 min. i sączy szybko przez lejek sitowy lub z dnem porowatym. Po ostygnięciu przesączu wypada kwas fumarowy w postaci bezbarwnych kryształów. Kryształy odsącza się (ok. 25—30 g), a przesącz odparowuje na łaźni parowej do połowy objętości. Przez krystalizację z wody otrzymanych kryształów i przez kolejne zatężanie przesączów uzyskuje się dalsze porcje kwasu fumarowego. Gdy kryształy są zabarwione, gotuje się je z węglem aktywnym. W czasie krystalizacji całkowicie odzyskuje się niezmieniony kwas bursztynowy (4).

Wydajność: 59 g (51% wyd. teor.).

Kwas fumarowy jest substancją bezbarwną, krystaliczną; ogrzewany powyżej temp. 200° sublimuje całkowicie. W kapilarze zatopionej topi się w temp. 286—287°. W wodzie trudno się rozpuszcza: 100 g wody w temp. 17° rozpuszcza 0.7 g kwasu, w temp. 100° — 9.8 g kwasu. Również słabo rozpuszcza się w eterze, a łatwiej — w alkoholu.

Uwagi

1. Kwas bursztynowy powinien być dokładnie wysuszony w suszarce w temp. 80°. Jego *tt.* wynosi 186°.

2. Trójbromek fosforu łatwo można otrzymać w sposób następujący. Do kolby kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną wprowadza się 41 g suchego czerwonego fosforu i 250 ml siarczku węgla. Następnie mieszając wkrapla się roztwór 326 g (105 ml) suchego bromu w 200 ml siarczku węgla. Wkraplanie trwa ok. 1,5 godz. Mieszanie prowadzi się aż do całkowitego rozpuszczenia fosforu, po czym kolbę reakcyjną łączy się z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje z łaźni wodnej siarczek węgla (ostrożnie! łatwopalny!), a z siatki — trójbromek fosforu zbierając frakcję wrzącą w temp. 170—173°; *tw.* 172,9°. Wydajność 250 g (70% — wyd. teor.).

Jeżeli trójbromek nie jest natychmiast użyty do reakcji, należy go zaampułkować.

3. Osuszenie bromu jest konieczne, ponieważ często jest on przechowywany pod wodą. Brom suszy się w rozdzielaczu ze stęż. kwasem siarkowym w ciągu ok. 12 godz.

4. Kwas bursztynowy pod względem rozpuszczalności w wodzie różni się znacznie od kwasu fumarowego; w 100 g wody w zależności od temperatury rozpuszczają się następujące ilości kwasu bursztynowego: w 25° — 8,35 g, w 75° — 60,37 g.

Metody otrzymywania

Kwas fumarowy można otrzymać z kwasu bromobursztynowego przez ogrzanie go powyżej temperatury topnienia, ogrzewanie z wodą lub z roztworem bromowodoru [J. Volhard, Ann. **242,** 153 (1887); **268,** 256 (1892); Müller, Suckert, Ber. **37,** 2598 (1904)], przez odwodnienie z kwasu jabłkowego [Baeyer, Ber. **18,** 676 (1885)] lub przez utlenienie furfurolu [Milas, J. Am. Chem. Soc. **49,** 2007 (1927); Org. Synth. Col. Vol. II, 30 (2, 1946)].

272. STYREN

Opracował St. Porejko

$$C_6H_5CHClCH_3 + C_9H_7N \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + C_9H_7N \cdot HCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chinolina (patrz **278**)	70 g	Kolba kulista	250 ml
Hydrochinon (patrz **197**)	0,5 g	Kolba kulista	100 ml
α-Chloroetylobenzen (patrz **7**)	70 g	2 Chłodnice zwrotne 4-kulkowe	
Kwas solny 10-proc.	100 g	Rozdzielacz	500 ml
Chlorek wapniowy stop.	25 g	Kolba Claisena	200 ml
		Przedłużacz dwudrożny	

Do kolby kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wlewa się 70 g chinoliny, w której rozpuszcza się uprzednio 0,5 g hydrochinonu (*1*). Zawartość kolby ogrzewa się do temp. 190° na siatce z azbestem.

Jednocześnie w kolbie poj. 100 ml ogrzewa się na siatce 70 g (0,5 mola) α-chloroetylobenzenu (*2*) do temp. 150°. Następnie ogrzany chloroetylobenzen (*3*) wlewa się szybko do chinoliny ogrzanej do temp. 190° i mieszaninę ogrzewa się jeszcze małym płomieniem w ciągu 15 min., tak aby w ciągu tego czasu temperatura spadła stopniowo od 170° do 150°.

Po ostudzeniu zawartość kolby wstrząsa się w rozdzielaczu ze 100 g 10-proc. kwasu solnego. Po odstaniu w górnej warstwie zbiera się styren i chloroetylobenzen, który nie przereagował, w dolnej zaś kwas solny z rozpuszczonym w nim chlorowodorkiem chinoliny. Górną warstwę przemywa się dwukrotnie wodą, rozdziela i suszy bezw. chlorkiem wapniowym. Następnie surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby Claisena poj. 200 ml. Styren destyluje w temp. $40—50°_{20-25}$ następnie w temp. $50—80°_{20-25}$ przechodzi głównie niezmieniony chloroetylobenzen.

Wydajność styrenu wynosi: 45,5 g (87,6% wyd. teor.) Styren jest cieczą bezbarwną, o zapachu pośrednim między zapachem benzenu i naftalenu. Pod normalnym ciśnieniem wrze w temp. 146°, ulegając częściowo polimeryzacji.

Styren po spolimeryzowaniu jest szeroko stosowany jako sztuczne tworzywo.

Uwagi

1. Hydrochinon działa tu jako inhibitor polimeryzacji styrenu.

2. Do reakcji można stosować zarówno czysty α-chloroetylobenzen, jak i domieszką izomeru β.

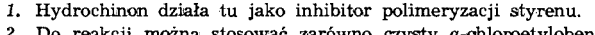
3. Należy mieć przygotowaną suchą szmatę, aby nie oparzyć się przy chwytaniu gorącej kolby.

Metody otrzymywania

Styren otrzymuje się z α-chloroetylobenzenu przez ogrzewanie z pirydyną w 130° [Klages, Ber. **36**, 1632 (1903)], z wodą w 100° [Ward, J. Chem. Soc. **1927**, 454], przez odwodnienie alkoholu β-fenyloetylowego [S. Sabetay, Bull. soc. chim [4] **45**, 69 (1929)].

273. NITRYL KWASU p-NITROCYNAMONOWEGO

Opracowali St. Benbenek i St. Malinowski



Odczynniki		Aparatura	
Nitryl kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego	21 g	Kolba kulista	500 ml
		Chłodnica zwrotna	
Octan sodowy	30 g	Kolba stożkowa	1 l
Alkohol etylowy	830 ml	Lejek sitowy	
Węgiel aktywny	5 g		

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczonej na siatce z azbestem, wprowadza się 21 g (0,1 mola) nitrylu kwasu α-chloro-β-(p-nitrofenylo)-propionowego, 30 g kryst. octanu sodowego, 80 ml wody i 180 ml alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 4 godz. Początkowo zawartość kolby całkowicie się rozpuszcza. Po 1,5 godz. ogrzewania wypada z roztworu żółty, krystaliczny osad. Po 4 godz. ogrzewania odstawia się kolbę na przeciąg 12 godz.; wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym. Otrzymuje się 5,5 g surowego produktu w postaci jasnożółtego osadu. W celu oczyszczenia krystalizuje się osad z 650 ml alkoholu etylowego z dodatkiem 5 g węgla aktywnego. Po przesączeniu pozostawia się roztwór na 12 godz. do krystalizacji. Osad odsącza się na lejku sitowym i suszy w temp. 100°.

Wydajność: 8 g (43% wyd. teor.) produktu w postaci żółtych igieł o *tt.* 200—201°.

Zagęszczanie przesączu po krystalizacji nie daje więcej kryształów, otrzymuje się substancje smoliste.

Metody otrzymywania

Nitryl kwasu p-nitrocynamonowego otrzymuje się przez ogrzewanie acetylowej pochodnej oksymu aldehydu p-nitrocynamonowego z bezwodnikiem octowym [O. Brady, C. Thomas, J. Chem. Soc. **121**, 2109 (1922)].

XXXV. REAKCJE POLEGAJĄCE NA DEKARBOKSYLACJI

Opracował W. Dahlig

Reakcją dekarboksylacji nazywamy usunięcie grupy karboksylowej przez wydzielenie dwutlenku węgla

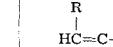
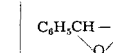
$$R \cdot COOH \longrightarrow R \cdot H + CO_2$$

Dwutlenek węgla z kwasu usuwa się z dobrą wydajnością tylko w określonych przypadkach, a znaczenie w preparatyce mają tylko reakcje przebiegające w takich warunkach, w których produkty dekarboksylacji nie ulegają wtórnym przemianom, np. dalszemu rozkładowi lub polimeryzacji.

Zasadniczo kwasy jednokarboksylowe zarówno alifatyczne, jak i aromatyczne są trwałe. Dekarboksylacji sprzyja obecność podstawników w łańcuchu lub pierścieniu w zależności od ich charakteru i miejsca położenia w cząsteczce.

Wpływ podstawników na łatwość dekarboksylacji kwasów ilustruje następujące zestawienie:

Kwas	Warunki dekarboksylacji	Produkt
CH_3COOH	trwały nawet w temp. 390°	
CCl_3COOH	„ w temp. 200°	
CJ_3COOH	rozkłada się w temp. 150°	jodoform
O_2NCH_2COOH	„ „ „ „ 87—89°	nitrometan
$NCCH_2COOH$	„ „ „ „ 165°	acetonitryl
$HOOCCH_2COOH$	„ „ „ „ 133°	kwas octowy
$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad CHCOOH \\ \diagup \\ HOOC \end{matrix}$	„ „ „ „ 130—160°	kwasy jednokarboksylowe pierwszorzędowe
$\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ R''—C—COOH \\ \diagup \\ HOOC \end{matrix}$	„ „ „ „ 130—180°	kwasy jednokarboksylowe drugorzędowe
$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ X—C—COOH \\ \diagup \\ HOOC \end{matrix}$	rozkładają się w temp. 100—160°	kwasy chlorowcojednokarboksylowe

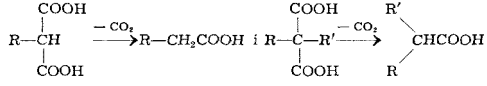
Kwas	Warunki dekarboksylacji	Produkt
	rozkładają się w temp. 130—180°	kwasy jednokarboksylowe nienasycone
$C_6H_5CH_2COOH$	rozkłada się w temp. powyżej 350°	toluen
$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	„ „ „ „ „ 370°	
$C_6H_5CHBrCH_2COOH$	dekarboksylacji ulega jedynie sól z jednoczesnym wydzieleniem HBr	styren
$C_6H_5CH_2CHBrCOOH$	nie rozkłada się	
$C_6H_5CHBrCHBrCOOH$	rozkłada się w temp. powyżej 195°, sól natomiast już na zimno ulega dekarboksylacji	ω-bromostyren
	rozkłada się w temp. poniżej 100°	aldehyd fenylooctowy
$C_6H_5CH=CHCOOH$	„ „ „ „ powyżej 350°	styren
$C_6H_5CBr=CHCOOH$	nie ulega dekarboksylacji	
$C_6H_5CH=CBrCOOH$	„ „ „	
$C_6H_5CBr=CBrCOOH$	„ „ „	

Z zestawienia tego widać, że zastąpienie wodorów w łańcuchu podstawnikami takimi, jak grupy NO_2, COOH, Br, ułatwia dekarboksylację. Wpływ ten najsilniej przejawia się w przypadku kwasu malonowego i jego pochodnych.

Dekarboksylacja nitrozwiązków prowadzi do pierwszo- i drugorzędowych nitrowęglowodorów. W ten sposób otrzymuje się nitrometan, nitroetan i fenylonitrometan.

Łatwość usunięcia jednej cząsteczki CO_2 z pochodnych kwasu malonowego ma bardzo duże zastosowanie w preparatyce. Jako przykłady takich reakcji można przytoczyć:

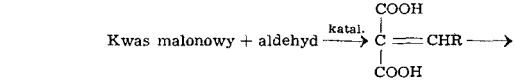
a. Otrzymywanie jednokarboksylowych kwasów nasyconych. Z malonianu etylu, sodu i halogenku alkilowego powstają homologi kwasu malonowego, które łatwo ulegają dekarboksylacji na kwasy jednokarboksylowe o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym



Dekarboksylacja tych związków przebiega łatwo z wydajnością powyżej 65%. W ten sposób otrzymuje się np. kwas β-metylowalerianowy (Org. Synth. II, 416) lub pelargonowy (Org. Synth. II, 474). Z odpo-

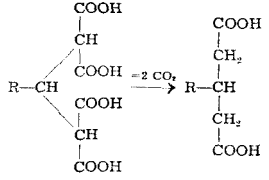
wiednich bromopochodnych powstaje np. kwas α-bromoizowalerianowy (Org. Synth. II, 93).

b. Otrzymywanie jednokarboksylowych kwasów nienasyconych



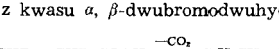
W ten sposób otrzymuje się zasadniczo kwasy α, β-nienasycone, chociaż niekiedy w zależności od czynnika kondensującego powstają kwasy β, γ-nienasycone (patrz rozdział o aldolizacji). Tą metodą otrzymuje się np. kwas krotonowy, cynamonowy.

c. Otrzymywanie kwasów dwukarboksylowych. Z dwóch cząsteczek malonianu przez działanie sodu i jodu, a następnie przez hydrolizę i dekarboksylację powstałego związku otrzymuje się kwas bursztynowy. W reakcji z aldehydami powstają homologi kwasu glutarowego

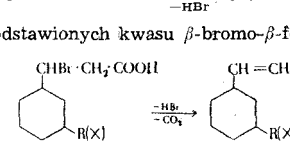


Reakcja dekarboksylacji kwasów glicydowych ma znaczenie w preparatyce środków zapachowych nawet na większą skalę. Np. rozkład kwasu fenyloglicydowego na aldehyd fenylooctowy (Chem. Zentr. **1932**, II, 2747), otrzymywanie metyloheptanalu, metylodekanalu i wielu innych. Wydzielanie CO_2 następuje już w momencie zakwaszania odpowiednich soli, w niektórych przypadkach konieczne jest jednak podwyższenie temperatury. Wydajność reakcji jest duża, należy zwracać uwagę na nietrwałość powstającego produktu.

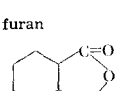
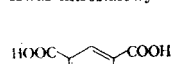
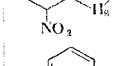
Reakcja dekarboksylacji ma praktyczne znaczenie przy otrzymywaniu ω-bromostyrenu z kwasu α, β-dwubromodwuhydrocynamonowego



i pewnych meta-podstawionych kwasu β-bromo-β-fenylopropionowego



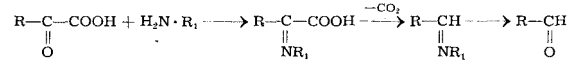
Dekarboksylację kwasu cynamonowego lub jego pochodnych z podstawnikami w pierścieniu prowadzi się wobec miedzi, jej soli i zasad organicznych jako katalizatorów. Mechanizm katalizy nie jest wyjaśniony jednoznacznie [C. Walling, K. B. Wolfstirn, J. Am. Chem. Soc. **69**, 852 (1947)]. Rozkład kwasu cynamonowego przebiega z wydajnością prawie teoretyczną w obecności siarczanu miedziowego i chinoliny, stosowanych jednocześnie (Chem. Zentr. **1941**, I, 2107). Niektóre pochodne kwasu cynamonowego rozkładają się nieco trudniej, metodą tą można jednak otrzymywać nitro-, chlorowco-, cyjano- i alkoksy- pochodne styrenu. Np. m-cyjanostyren powstaje z wydajnością 51% [R. Wiley, N. Smith, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1560 (1948)]. Łatwość dekarboksylacji kwasów aromatycznych w zależności od podstawnika ilustruje następujące zestawienie:

	Związek	Warunki dekarboksylacji	Produkt
1	Kwas benzoesowy	nie ulega rozkładowi	
2	Kwas o-hydroksybenzoesowy	rozkłada się w temp. 200°	fenol
3	Kwas p-hydroksybenzoesowy	rozkłada się w temp. 300°	fenol
4	Kwas m-hydroksybenzoesowy	nie ulega rozkładowi	
5	Kwas 2,4,6-trójnitrobenzoesowy	rozkłada się w temp. 210°	1,3,5-trójnitrobenzen
6	Kwas 2,4,-dwuhydroksy-5-bromobenzoesowy	rozkłada się w temp. 100°	4-bromorezorcyna
7	Kwas 2-furanokarboksylowy	rozkłada się w temp. 205°	furan
8	Kwas ftalowy	nie rozkłada się	
9	Kwas nitroftalowy	rozkłada się w obecności soli rtęci	
10		rozkłada się w temp. powyżej 300°	

Procesy wymienione w punktach 5, 6, 7 oraz 9 i 10 znajdują zastosowanie w preparatyce. Natomiast dekarboksylacja pochodnych kwasu piroślużowego zachodzi z dobrą wydajnością jedynie w obecności chinoliny i soli miedzi [A. F. Shepard, N. R. Winstow, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2083 (1930)].

Na wzmiankę zasługuje dekarboksylacja α-ketonokwasów, w której

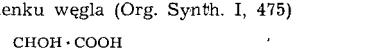
pośredniczy nietrwały związek ketonokwasów z aminą, łatwo tracący CO_2. W ten sposób otrzymuje się niektóre aldehydy wg reakcji



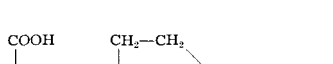
np. aldehyd p-propylobenzoesowy.

Podobnie aminokwasy, jak np. leucyna, tyrozyna, tryptofan itp., ulegają dekarboksylacji za pośrednictwem reakcji z mocznikiem.

Do reakcji złożonych, w których obok innych przemian następuje również dekarboksylacja, należy zaliczyć hydrolizę grupy CN z jednoczesnym jej rozkładem, np. z α-fenyloacetyloacetonitrylu otrzymuje się metylobenzyloketon z wydajnością 80% (Org. Synt. II, 391). Podobnie termiczny rozkład kwasu winowego przebiega z jednoczesnym wydzieleniem cząsteczki wody i dwutlenku węgla (Org. Synth. I, 475)

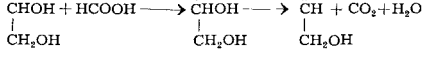


Również z dobrą wydajnością, przy jednoczesnym wydzieleniu cząsteczek CO_2 i H_2O przebiega cyklizacja kwasu adypinowego (Org. Synth. I, 192)



274. ALKOHOL ALLILOWY

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Gliceryna	(159 ml) 200 g	Kolby destylacyjne	500 ml i 250 ml
Kwas mrówkowy techn. 85-proc.	(143 ml) 170 g	Kolba kulista	200 ml
Węglan potasowy		Chłodnica Liebiga	
		Chłodnica zwrotna	

Do kolby destylacyjnej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę Liebiga i termometr, wlewa się 200 g (ok. 2,2 mola) gliceryny i 70 g techn. 85-proc. kwasu mrówkowego. Zbiornik rtęci termometru musi być zanurzony w cieczy. Jako odbieralnik stosuje się drugą kolbę destylacyjną, szczelnie połączoną za pomocą korka z końcem chłodnicy. Rurkę boczną tej kolby

łączy się z butelką zawierającą stęż. roztwór wodorotlenku sodowego (w celu pochłaniania akroleiny, która może niekiedy powstawać). Aparaturę ustawia się pod wyciągiem. Do cieczy wrzuca się kilka kawałków porowatej porcelany i kolbę szybko ogrzewa palnikiem. Z początku destyluje niewielki przedgon. Należy dążyć, aby w przeciągu możliwie krótkiego czasu osiągnąć temp. 195°. Zbyt wolne ogrzewanie powoduje zwęglenie substancji i powstawanie większych ilości akroleiny, co zmniejsza wydajność alkoholu allilowego. Destylat, który przeszedł zanim temperatura cieczy osiągnęła 195° zawierający znaczne ilości kwasu mrówkowego zbiera się osobno. Ogrzewanie mieszaniny przerywa się po osiągnięciu temp. 260°, kiedy rozpoczyna się jej rozkład z wydzielaniem białych dymów. Główna reakcja zachodzi w temp. 225—235°. Destylat przechodzący gdy ciecz osiągnie temp. 195—260° (ok. 75 ml) należy zebrać osobno. Zawartość kolby ochładza się do temp. 100—125° i dodaje 50 g kwasu mrówkowego. Następnie ogrzewa się zupełnie tak samo jak za pierwszym razem do temp. 195—260°, zbierając 50 ml destylatu.

Po oziębieniu masy reakcyjnej dodaje się po raz trzeci 50 g kwasu mrówkowego i destyluje jak poprzednio. Tym razem zbiera się ok. 35 ml frakcji przechodzącej w granicach temp. 195—260°, co wskazuje na wyczerpanie się gliceryny i bezcelowość dodawania dalszych ilości kwasu mrówkowego.

Frakcje wrzące w temp. 195—260° łączy się i zadaje węglanem potasowym w celu wysolenia alkoholu allilowego i zobojętnienia niewielkich ilości kwasu mrówkowego. Alkohol allilowy destyluje się następnie z deflegmatorem, zbierając frakcję do temp. ok. 103°. Przechodzi destylat o zawartości 68—70% alkoholu allilowego. W celu dalszego odwodnienia produktu przelewa się go do kolby kulistej poj. 200 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewa. W czasie ogrzewania dosypuje się stopiony, wystudzony i sproszkowany węglan potasowy tak długo, aż dodawane nowe porcje nie przestaną się zbijać w kawałki, lecz będą zachowywały postać sypkiego proszku.

Osuszony w ten sposób alkohol jest 98—99-proc. i wrze w temp. 94—97° (*1*).

Wydajność: ok. 84 g alkoholu allilowego 68—70-proc., co odpowiada 57—59 g czystego alkoholu (45—47% wyd. teor.).

Alkohol allilowy jest cieczą bezbarwną o charakterystycznym ostrym zapachu, bardzo higroskopijną o *tw.* 97°. Rozpuszcza się w dowolnym stosunku w wodzie i alkoholu etylowym.

Uwagi

1. Węglan potasowy absorbuje znaczne ilości alkoholu, co jest powodem dużych strat.

Zupełnie bezwodny alkohol allilowy można otrzymać w sposób następujący: do alkoholu dodaje się czterochlorku węgla w ilości 1/4 objętości alkoholu i destyluje otrzymaną mieszaninę z kolby kulistej zaopatrzonej w dobrą (dług. ok. 80 cm) kolumnę destylacyjną. Z początku przechodzi mieszanina czterochlorku węgla, alkoholu allilowego i wody. Frakcję tę suszy się bezw. węglanem potasowym i wlewa z powrotem do kolby. Destyluje się ponownie, zbiera znowu powyższy azeotrop trójskładnikowy, suszy go itd. Operację tę powtarza się tak długo, aż woda przestanie destylować. Wówczas destyluje się całą zawartość kolby przez kolumnę i zbiera następujące frakcje: 1. wrzącą poniżej temp. 90°, 2. wrzącą w granicach temp. 90—95° i 3. 95,5—97°. Frakcja 3. jest czystym alkoholem allilowym. Przez osuszenie frakcji 1. i 2. oraz ich destylację można otrzymać dodatkowe ilości bezw. alkoholu allilowego.

Zalecane przez niektórych autorów otrzymywanie alkoholu allilowego przez ogrzewanie gliceryny z kwasem szczawiowym daje dużo gorsze wyniki.

Metody otrzymywania

Alkohol allilowy otrzymuje się z gliceryny i kwasu mrówkowego [Tollens, Henninger, Ann, **156**, 139 (1870); Hoff, Oversigt Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Fork. **1915**, 199; Chem. Abstr. **10**, 1035 (1916); Delaby, Dubois, Compt. rend. **187**, 767, 949 (1928); **188**, 710 (1929); Bull. soc. chim. **47**, 584 (1930); Dewael, Bull. soc. chim. Belg. **39**, 40 (1930); Chem. Zentr. **1930**, I, 2717] oraz z gliceryny i kwasu szczawiowego [Tollens, Henninger, Ann. **156**, 134, 149 (1870); **167**, 222 (1873); Coffey, Ward, J. Chem. Soc. **119**, 1301 (1921)].

275. KWAS PIROGRONOWY

Opracował J. Ciechanowski

$$\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{matrix} \xrightarrow{KHSO_4} CH_3COCOOH + CO_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura
Kwaśny siarczan potasowy świeżo stopiony	150 g	Kolba kulista z dobrego szkła 750 ml
Kwas winowy	100 g	Chłodnica Liebiga
		Łaźnia olejowa
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Do kolby kulistej z dobrego szkła np. „Duran", poj. 750 ml, zaopatrzonej w chłodnicę Liebiga napełnioną stojącą wodą i umieszczonej pod wyciągiem wsypuje się mieszaninę 150 g (1,1 mola) świeżo stopionego i drobno sproszkowanego kwaśnego siarczanu potasowego (*1*), dobrze zmieszanego przez roztarcie w moździerzu ze 100 g (0,7 mola) sproszkowanego

kwasu winowego. Kolbę ogrzewa się na łaźni olejowej o temp. 210—220°. Masa topi się, wzdyma i ciemnieje przybierając barwę brązową i w końcu czarną. Wydzielają się gazy o zapachu spalenizny. Destyluje czerwonawa kwaśna ciecz. Ogrzewanie przerywa się, gdy już ciecz nie destyluje. Reakcja przebiega z pewnym burzeniem się cieczy, jednak można ją regulować (*2*), używając stopionego kwaśnego siarczanu potasowego, przy czym temperatura łaźni nie powinna przekraczać 220°. W kolbie pozostaje mieszanina siarczanu potasowego wraz ze zwęgloną masą (*3*). Destylat poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Kwas pirogronowy destyluje w temp. 75—80°$_{25}$. Wydajność: 29—32 g (50—55% wyd. teor.).

Własności: Kwas pirogronowy jest cieczą bezbarwną o zapachu zbliżonym do zapachu kwasu octowego o *tt.* 13,6° i *tw.* 165° (z lekkim rozkładem); miesza się w dowolnym stosunku z wodą, alkoholem i eterem.

Uwagi

1. Handlowy kwaśny siarczan potasowy zawiera zazwyczaj dużą ilość pirosiarczanu potasowego.

2. Gdy mieszanina za bardzo się pieni, zapobiega się przerzucaniu cieczy przez ogrzewanie górnej części kolby bezpośrednio płomieniem.

3. Masę pozostałą w kolbie można łatwo usunąć przez przedmuchiwanie parą wodną.

Metody otrzymywania

Kwas pirogronowy otrzymuje się przez destylację kwasu winowego z kwaśnym siarczanem potasowym [Erlenmeyer, Ber. **14**, 321 (1881); de Jong, Rec. trav. chim. **19**, 278 (1900); Wohl i Maag, Ber. **43**, 2188 (1910)] lub przez hydrolizę kwasu α,α'-dwuchloropropionowego [Richter, Ber, **5**, 477 (1872); Beckurts i Otto, Ber. **18**, 228, 235 (1885)], lub kwasu α,α'-dwubromopropionowego [Kowski, Ann. **342**, 132 (1905)].

Kwas pirogronowy można również otrzymać przez destylację kwasu winowego lub kwasu glicerynowego [Böttinger, Ann. **188**, 314 (1877)] oraz przez utlenienie siarczynowego połączenia metyloglioksalu [Neuberg, Kobel, Biochem. Z. **258**, 365 (1933)].

276. STYREN

(dekarboksylacja kwasu cynamonowego)

Opracował W. Dahlig

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \xrightarrow[CuSO_4]{\text{chinolina}} C_6H_5CH{=}CH_2 + CO_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas cynamonowy (patrz **234**)	59 g	Kolba destylacyjna	250 ml
Chinolina (patrz **278**)	129 g	Chłodnica powietrzna dług. 30 cm	

Hydrochinon (patrz **197**)	0,3 g	2 termometry (do 360°)	
Siarczan miedziowy bezw.	6 g	2 kolby stożkowe	250 ml
Kwas solny stęż.	100 g	Łaźnia ze stopem Wooda	
Wodorotlenek sodowy	40 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Chlorek wapniowy bezw.	10 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	

W kolbie destylacyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w termometr i chłodnicę powietrzną i umieszczonej w łaźni ze stopem Wooda, ogrzewa się 59 g (0,4 mola) kwasu cynamonowego z 129 g chinoliny, 6 g siarczanu miedziowego i 0,15 g hydrochinonu. W temperaturze łaźni ok. 250° zawartość kolby w dużym stopniu ciemnieje i zaczynają wydzielać się pęcherzyki gazu. Podwyższając temperaturę łaźni do 280—290° zwiększa się szybkość reakcji oraz jednocześnie oddestylowuje mieszanina styrenu i chinoliny. Temperatura par stopniowo wzrasta od 150 do 200°, a pod koniec reakcji do 220—230°. W pierwszym okresie reakcji szybkość destylacji powinna wynosić 1 ml/min, a w drugim — 2 ml/min. W ten sposób prowadzona dekarboksylacja trwa około 1 godz. (*1*). Otrzymuje się ok. 90 ml cieczy; ciecz tę zakwasza się nadmiarem kwasu solnego. Górną warstwę cieczy stanowi styren, który przemywa się wodą, roztworem węglanu sodowego i wodą, a następnie po dodaniu 0,15 g hydrochinonu suszy się nad 10 g $CaCl_2$. W dolnej warstwie znajduje się chlorowodorek chinoliny (*2*). Surowego styrenu otrzymuje się około 40 g, a po destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (*tw.* = 71—72°$_{70}$) ok. 35 g (84% wyd. teor.) (*3*).

Uwagi

1. Obecność styrenu stwierdza się w łatwy sposób zakwaszając kwasem solnym kilka kropli destylatu; w razie braku styrenu ciecz jest przezroczysta.

2. Regenerację chinoliny przeprowadza się z wydajnością powyżej 90% destylując z parą wodną zalkalizowany roztwór jej soli. Chinolinę należy regenerować z destylatu jak również i z pozostałości poreakcyjnej w kolbie.

3. Dekarboksylacja bez katalizatorów (Org. Synth. I, 440) przebiega z wydajnością ok. 40%, a więc dwukrotnie mniejszą.

Metody otrzymywania

Podana metoda oparta jest na pracy Galimbertiego [Boll. sci. Fac. Chi. ind. **1940**, 351; Chem. Zentr. **1941**, I, 2107].

Dekarboksylację pochodnych kwasu cynamonowego (podstawniki w pierścieniu) opisują C. Walling, F. B. Wolfstirn J. Am. Chem. Soc. **69**, 852 (1947); R. Wiley, N. Smith J. Am. Chem. Soc. **70**, 1560 i 2295 (1948).

277. DWUBENZYLOKETON

Opracował J. Woliński

$$2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot COOH + CaCO_3 \longrightarrow (C_6H_5\cdot CH_2\cdot COO)_2Ca + H_2O + CO_2$$

$$(C_6H_5\cdot CH_2\cdot COO)_2Ca \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + CaCO_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas fenylooctowy (patrz 209 i 210)	136 g	Parownica	2 l
Węglan wapniowy	60 g	2 kolby destylacyjne	1 l i 250 ml
Chlorek wapniowy	10 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Moździerz	
		Łaźnia wodna	

Zawiesinę 136 g (1 mol) kwasu fenylooctowego w 1 l wody umieszcza się w parownicy poj. 2 l, ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej i powoli zobojętnia 60 g (0,6 mola) sproszkowanego węglanu wapniowego do pH=7. Otrzymaną zawiesinę soli wapniowej kwasu fenylooctowego odparowuje się do sucha na łaźni wodnej, dokładnie proszkuje i suszy w temp. 80—90° w ciągu 4 godz. Sól poddaje się rozkładowi termicznemu pod zmniejszonym ciśnieniem (10—30 mm Hg) używając jako reaktora zwykłej kolby destylacyjnej poj. 1 l. Jako odbieralnik służy druga kolba destylacyjna poj. 250 ml, chłodzona z zewnątrz wodą. Temperatury oparów nie mierzy się.

Rozkład przebiega łagodnie, sól początkowo jest stopiona, w miarę postępu reakcji zestala się; do odbieralnika destyluje surowy dwubenzyloketon pod postacią lekkobrązowej cieczy. Produkt po wysuszeniu chlorkiem wapniowym w ilości ok. 10 g destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję w temp. 182—183°$_{25}$. Temperatura topnienia czystego ketonu wynosi 34—36°.

Wydajność: 70—80 g (66,7—76,2 wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Keton dwubenzylowy można otrzymać przez suchą destylację fenylooctanu wapniowego [A. Popow, Ber. **6**, 560 (1873), S. Young, J. Chem. Soc. **59**, 621 (1891)] lub barowego [K. Russwurm, Ann. **308**, 175 (1899)], z chlorku fenyloacetylu i trójetyloaminy [E. Wedekind, Ber. **34**, 2075 (1901)], z kwasu fenylooctowego przepuszczając jego pary nad katalizatorem torowym [M. J. B. Senderens, Bull. soc. chim [4] **7**, 648 (1910)], z chlorku benzylu za pomocą reakcji Grignarda [D. Ivanow, Bull. soc. chim. **43**, 441 (1928)], z kwasu fenylooctowego i bezwodnika octowego [Ch. D. Hurd, Ch. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2589 (1933); **58**, 1240 (1936)].

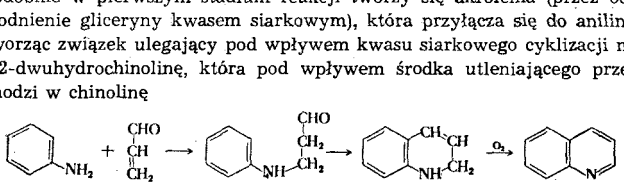
XXXVI. SYNTEZA SKRAUPA

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania chinoliny i jej pochodnych jest synteza Skraupa. Polega ona na ogrzewaniu pierwszorzędowej aminy aromatycznej z gliceryną i kwasem siarkowym w obecności środka utleniającego. Następuje zamknięcie sześcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego z azotem w pozycji orto do grupy aminowej. Użyta amina musi więc mieć wolne jedno położenie orto.

Syntezę Skraupa praktycznie przeprowadza się w ten sposób, że aminę miesza się z potrójną ilością gliceryny — w stosunku do ilości obliczonej — ze stężonym kwasem siarkowym i ze środkiem utleniającym, najczęściej nitrobenzenem lub kwasem arsenowym. Mieszaninę tę ogrzewa się powoli do rozpoczęcia reakcji, która przebiega zwykle energicznie, a często nawet gwałtownie, dlatego wskazane jest używanie obszernych naczyń reakcyjnych i zachowanie wszelkich środków ostrożności. Stosuje się również wkraplanie jednego z reagentów do mieszaniny pozostałych, wówczas reakcja przebiega spokojniej.

Dokładny mechanizm syntezy nie jest dotychczas wyjaśniony. Prawdopodobnie w pierwszym stadium reakcji tworzy się akroleina (przez odwodnienie gliceryny kwasem siarkowym), która przyłącza się do aniliny tworząc związek ulegający pod wpływem kwasu siarkowego cyklizacji na 1,2-dwuhydrochinolinę, która pod wpływem środka utleniającego przechodzi w chinolinę



Reakcja Skraupa stanowi metodę otrzymywania pochodnych chinoliny podstawionych w pierścieniu izocyklicznym; na ogół jednak homologi i pochodne aniliny reagują trudniej i z mniejszą wydajnością niż anilina (np. o-toluidyna daje 47% 8-metylochinoliny; wydajność dla nitroamin zmniejsza się jeszcze bardziej). Zależnie od charakteru chemicznego i położenia podstawnika w aminie otrzymuje się pochodne chinoliny podstawione w położeniu 5, 6, 7 lub 8. Z orto-jednopodstawionych amin otrzymuje się pochodne chinoliny podstawione w położeniu 8, z para-jednopodstawionych — w położeniu 6. Aminy podstawione w położeniu meta dają mieszaninę dwóch izomerycznych produktów reakcji zawierających

podstawniki w położeniu 5 lub 7. Gdy meta podstawnik w aminie jest I klasy, wówczas tworzy się przeważnie izomer 7; w przypadku podstawnika II klasy powstaje głównie izomer 5.

Reakcja Skraupa zachodzi również z aminowymi pochodnymi naftalenu dając układ benzochinoliny oraz z pochodnymi aminowymi wyższych węglowodorów aromatycznych.

Fenylenodwuaminy przechodzą w fenantroliny. Teoretycznie możliwe jest tu także powstawanie układów liniowych typu antracenu (w przypadku m- i p-fenylenodwuamin); stwierdzono jednak, że wszystkie trzy izomery dają układy kątowe typu fenantrenu. To samo odnosi się do β-naftyloaminy; skłonność do powstawania układów typu fenantrenu jest tak wyraźna, że niekiedy następuje nawet wyrugowanie podstawnika [Lellmann, Schmidt, Ber. **20**, 3155 (1887); G. R. Clemo, G. W. Driver, J. Chem. Soc. **1945**, 829].

Najczęściej stosowanym środkiem utleniającym w reakcji Skraupa jest nitrobenzen lub nitrozwiązek odpowiadający użytej aminie, który w czasie reakcji redukuje się do aminy, co wpływa korzystnie na wydajność; np. przyrządzając 8-hydroksychinolinę z o-aminofenolu stosuje się jako środek utleniający o-nitrofenol. Szerokie zastosowanie ma również pięciotlenek arsenu jako środek utleniający, zwłaszcza w przypadku nitroamin powiększa on znacznie wydajność reakcji [Knueppel, Ber **29**, 709 (1896)]. Ponadto stosowany jest siarczan żelazowy lub Fe_2O_3 ze stęż. kwasem siarkowym; środek ten ma tę zaletę, że reakcja przebiega spokojniej niż w przypadku użycia nitrobenzenu czy pięciotlenku arsenu [E. de Barry, Barnett, Chem. News, **121**, 205 (1920)]. Podobny wpływ na reakcję ma kwas borowy [E. W. Cohn, J. Am. Chem. Soc. **52**, 3685 (1930)]. Sole cynowe, siarczan i chlorek mogą również spełniać rolę środków utleniających, przy czym chlorek cynowy stosuje się jako chlorocynian aminy wyjściowej [J. G. Druce, Chem. News, **119**, 271 (1919)].

W celu zmniejszenia gwałtowności reakcji Skraupa stosuje się czasem kwas octowy, a także acetylową pochodną aminy [R. F. Manske, F. Leger, G. Gallagher, Can. J. Research. **19B**, 318 (1941); Chem. Abstr. **36**, 1325 (1942); E. Cohn, R. G. Gustavson, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2709 (1928)].

Dodatni wpływ na wydajność reakcji Skraupa ma dodatek katalizatorów, np. Al_2O_3, ThO_2, HVO_3 [G. Darzens, R. Delaty, J. Hiron, Bull. soc. chim. **47**, 227 (1930)].

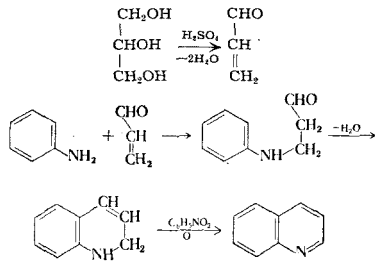
W reakcji Skraupa stosuje się najczęściej 96-proc. kwas siarkowy, dodaje się go albo razem z innymi substratami, albo też wprowadza porcjami w czasie reakcji. W przypadku amin wielopodstawionych otrzymano dobre wyniki z nieco rozcieńczonym (ok. 2 : 1) kwasem siarkowym [H. L. Yale, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1230 (1947)]. W niektórych przypadkach można

zastąpić kwas siarkowy 80-proc. kwasem fosforowym [H. L. Yale, J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc. **70**, 254 (1948)].

Istnieje wiele metod syntezy pochodnych chinoliny podstawionych w pierścieniu izocyklicznym i heterocyklicznym. Różnią się one tym od klasycznej metody Skraupa, że zamiast gliceryny i kwasu siarkowego stosuje się aldehydy, ketony, chloroketony i α-dwuketony jako składniki dostarczające atomów węgla do budowy pierścienia heterocyklicznego.

278. CHINOLINA

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki

Siarczan żelazawy kryst.	10 g
Gliceryna ch. cz. (d = 1,26) (86 ml)	108 g
Anilina (patrz **184** i **185**) (27 ml)	27 g
Nitrobenzen (patrz **21**) (18 ml)	21 g
Kwas siarkowy, (d = 1,84) (50 ml)	92 g
Wodorotlenek sodowy	108 g
Wodorotlenek sodowy roztwór 10-proc.	
Kwas solny stęż.	50 ml
Chlorek cynkowy	35 g
Kwas solny 2 n	60 ml
Wodorotlenek potasowy	10 g
Eter	
Lód	

Aparatura

Kolba kulista 750 ml
Chłodnica zwrotna o szerokiej rurze wewnętrznej
Chłodnica Liebiga
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Zestaw do destylacji z parą wodną
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
Łaźnia wodna

Do kolby kulistej poj. 750 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną o szerokiej rurze wewnętrznej wprowadza się 10 g sproszkowanego kryst. siarczanu żelazawego (*1*), 108 g (1,2 mola) ch. cz. gliceryny (*2*); 27 g (0,3 mola) aniliny, 21 g (0,17 mola) nitrobenzenu oraz 92 g (d = 1,84) stęż. kwasu siarkowego, zachowując wyżej podaną kolejność (*3*). Zawartość kolby dokładnie miesza się i ogrzewa ostrożnie płomieniem palnika. Gdy

tylko ciecz zacznie wrzeć, płomień usuwa się, gdyż ciepło wydzielające się podczas reakcji wystarcza, aby mieszaninę utrzymać w stanie wrzenia w ciągu ok. 15—20 min. Gdyby reakcja przebiegała początkowo zbyt gwałtownie, należy okryć górną część kolby mokrą ścierką. Po ustaniu burzliwej reakcji ogrzewa się mieszaninę jeszcze w ciągu 4 godz. do wrzenia na siatce lub na łaźni piaskowej, następnie ziębi do temp. ok. 100°, dodaje trochę wody i oddestylowuje dokładnie niezmieniony nitrobenzen z parą wodną. Potem ostudzoną nieco ciecz alkalizuje się ostrożnie stęż. roztworem wodorotlenku sodowego (94 g NaOH w 145 ml H_2O) i oddestylowuje z parą wodną wydzieloną chinolinę wraz z niezmienioną aniliną. Destylat ekstrahuje się eterem, oddestylowuje eter i surowe zasady rozpuszcza w mieszaninie 50 ml stęż. kwasu solnego i 200 ml wody. Po ogrzaniu otrzymanego w ten sposób przezroczystego roztworu do temp. 60° zadaje się go 35 g chlorku cynkowego w 60 ml 2n kwasu solnego (*4*). Po oziębieniu roztworu zaczyna wkrótce krystalizować sól kompleksowa chlorku cynkowego z chlorowodorkiem chinoliny. Roztwór pozostawia się przez pewien czas w lodzie, dobrze mieszając co pewien czas, po czym odsącza się wydzielone kryształy na lejku sitowym, przemywa je zimnym 2n kwasem solnym, starannie suszy i rozkłada 10-proc. roztworem wodorotlenku sodowego aż do zupełnego rozpuszczenia wydzielonego początkowo osadu wodorotlenku cynkowego. Wydzieloną chinolinę destyluje się ponownie z parą wodną, ekstrahuje z destylatu eterem i suszy roztwór eterowy wodorotlenkiem potasowym. Następnie zlewa się roztwór eterowy, oddestylowuje eter z łaźni wodnej i destyluje pozostały produkt, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję o *tw.* 110—114°$_{14}$ lub 118—120°$_{20}$. Pod zwykłym ciśnieniem należy zbierać frakcję wrzącą w temp. 235—238°.

Wydajność: ok. 28—30 g (75—80% wyd. teor. w stosunku do aniliny). Wydajność ta niekiedy jednak zmniejsza się bez widocznego powodu do 50—60%.

Chinolina jest bezbarwną cieczą o *tw.* 237,7°, mało rozpuszczalną w wodzie, rozpuszczalną w dowolnym stosunku w alkoholu, eterze i siarczku węgla.

Uwagi

1. Reakcja Skraupa, prowadzona według przepisu oryginalnego, nie daje się regulować i przebiega zazwyczaj zbyt gwałtownie, powodując znaczne straty materiałów wyrzucanych z kolby przez chłodnicę. Przez dodanie siarczanu żelazawego, odgrywającego tu prawdopodobnie rolę przenośnika tlenu, reakcja przebiega o wiele wolniej.

Zamiast siarczanu żelazawego można również zastosować siarczan miedziowy i pracować z dymiącym kwasem siarkowym w temp. 135—154°.

Można również użyć początkowo połowę przepisanej ilości kwasu siarkowego, ogrzać ostrożnie małym płomieniem do pojawienia się pierwszych pęcherzyków i po godzinie dodać, zupełnie wolno, kroplami, resztę kwasu siarkowego. Następnie należy gotować jeszcze przez 3 godz.

2. Użyta gliceryna nie może zawierać więcej niż 0,5% wody ($d = 1{,}26$). Gliceryna o większej zawartości wody daje gorszą wydajność chinoliny.

Glicerynę handlową można odwodnić ogrzewając ją na parownicy porcelanowej pod wyciągiem aż termometr zanurzony w cieczy wskaże temp. 180°. Jeżeli zawartość wody w glicerynie jest znana, można jej nie odwadniać, lecz dodać odpowiednią ilość SO_3 (w postaci oleum), niezbędną do związania wody zawartej w glicerynie.

3. Odczynniki należy dodawać we wskazanym porządku; jeżeli dodać kwasu siarkowego przed siarczanem żelazawym, reakcja może się rozpocząć natychmiast. Wszystkie składniki należy dobrze zmieszać ze sobą; siarczan aniliny powinien się całkowicie rozpuścić, a siarczan żelazawy musi być równomiernie rozdzielony w całej mieszaninie. W celu zapobieżenia przegrzewaniu się cieczy, należy płomień umieścić pod spodem kolby, nie pośrodku, gdzie zbierają się składniki stałe, lecz trochę z boku.

4. W celu oddzielenia chinoliny od niezmienionej aniliny korzysta się z nierozpuszczalności w wodzie soli kompleksowej chlorku cynkowego z chlorowodorkiem chinoliny, $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2HCl$, podczas gdy analogiczna sól kompleksowa aniliny jest w wodzie rozpuszczalna.

Inna metoda rozdzielenia tych dwóch zasad polega na dwuazowaniu ich mieszaniny. Dwuazuje się tylko anilina i powstały związek dwuazoniowy rozkłada się następnie przez gotowanie, z wytworzeniem fenolu. Po zobojętnieniu roztworu wodorotlenkiem sodowym powstaje fenolan sodowy. Przez destylację mieszaniny z parą wodną można oddestylować chinolinę, podczas gdy nielotny fenolan pozostaje w kolbie destylacyjnej.

Metody otrzymywania

Chinolinę otrzymuje się z aniliny, gliceryny i kwasu siarkowego wobec utleniaczy: kwasu arsenowego [Knüppel, Ber, **29**, 704 (**1896**)], tlenku żelazowego [Barnett, Chem. News, **121**, 205 (**1920**)] i kwasu wanadowego [Darzens, Delaby i Hiron, Bull. soc. chim. **47**, 227 (**1930**)].

Chinolinę otrzymuje się również z aniliny, gliceryny i kwasu siarkowego w obecności nitrobenzenu [Skraup, Monatsh. **1**, 316 (**1880**); **2**, 139 (1881); M. Wyler, Ber, **60**, 398 (1927)].

Burzliwy przebieg reakcji przy zastosowaniu nitrobenzenu można złagodzić przez zastosowanie kwasu octowego [Cohn i Gustavson, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2709 (1928)] lub kwasu borowego [Cohn, J. Am. Chem. Soc. **52**, 3685 (**1930**)].

XXXVII. PRZEGRUPOWANIA

A. Przegrupowanie Hofmanna

279. CHLOROWODOREK METYLOAMINY

Opracowała L. Mizgier-Jeziorek

$$CH_3CONH_2 + NaOBr + 2\,NaOH \longrightarrow CH_3NH_2 + NaBr + Na_2CO_3 + H_2O$$

Odczynniki			Aparatura	
Acetamid		24 g	Kolba kulista	500 ml
Brom	(22 ml)	66 g	Kolba kulista	1 l
Wodorotlenek potasowy		120 g	Wkraplacz	
Kwas solny stęż.		50 ml	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Alkohol etylowy bezw.			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	
			Płaszcz do ogrzewania lejka	
			Chłodnica zwrotna	
			Przedłużacz do chłodnicy	

W kolbie kulistej poj. 500 ml miesza się 24 g (0,4 mola) acetamidu z 22 ml (0,4 mola) bromu, po czym ciągle chłodząc zimną wodą dolewa się taką ilość roztworu 40 g wodorotlenku potasowego w 300 ml wody, żeby początkowo brumatnoczerwona barwa roztworu w kolbie przybierała zabarwienie jasnożółte. Aby to nastąpiło, należy zużyć większą część roztworu KOH. Obecnie w roztworze znajduje się bromoacetamid. Otrzymaną mieszaninę w ciągu kilku minut przelewa się z wkraplacza nieprzerwanym strumieniem do kolby kulistej poj. 1 l, w której znajduje się roztwór 80 g wodorotlenku potasowego w 150 ml wody. Roztwór ogrzewa się do temp. 70—75°, aż do całkowitego odbarwienia mieszaniny reagującej, tj zwykle w ciągu 15—30 min. Jeżeli w czasie ogrzewania temperatura podniesie się powyżej 75°, to kolbę na parę minut należy zanurzyć w zimnej wodzie. Otrzymaną metyloaminę (*1*) destyluje się z parą wodną do odbieralnika zawierającego 100 ml 5n kwasu solnego (50 ml stęż. kwasu solnego i 50 ml wody). Aby zapewnić całkowite pochłanianie metyloaminy na wylot chłodnicy nakłada się przedłużacz zanurzony na głębokość 1 cm w cieczy odbieralnika chłodzonego lodem. Destyluje się tak długo, aż kondensat w chłodnicy przestanie reagować zasadowo wobec papierka lakmusowego.

Zawartość odbieralnika odparowuje się do sucha w parownicy porcelanowej umieszczonej na łaźni wodnej. Dla dokładnego osuszenia otrzymaną sól wstawia się do eksykatora próżniowego (*2*) na noc albo suszy krótko w suszarce w temp. 100°. Otrzymuje się ok. 24 g suchego surowego produktu. W celu oddzielenia chlorowodorku metyloaminy od domieszki

chlorku amonowego dokładnie wysuszony i sproszkowany osad wygotowuje się w bezw. alkoholu. W czasie gotowania chłodnica zwrotna powinna być zaopatrzona w rurkę z bezw. chlorkiem wapniowym. Roztwór sączy się na gorąco i przesącz zatęża do małej objętości. Po oziębieniu wypada krystaliczny chlorowodorek metyloaminy. Odsącza się go na lejku sitowym, przemywa małą ilością bezw. alkoholu i suszy w eksykatorze próżniowym.

Wydajność: 12—16 g (44—60% wyd. teor. w stosunku do acetamidu).

Chlorowodorek metyloaminy ma postać bezbarwnych, bardzo higroskopijnych płatków o *tt.* 227—228°, bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu (23 g na 100 ml), natomiast nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie.

Uwagi

1. W temperaturze pokojowej metyloamina jest gazem (*tw.* —6,5°).

2. Chlorowodorek metyloaminy jest bardzo higroskopijny, pozostawiony na powietrzu rozpływa się.

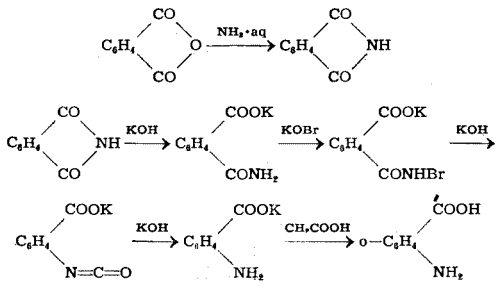
Metody otrzymywania

Metyloaminę otrzymuje się z acetamidu, bromu i roztworu KOH [Hofmann, Ber. **15**, 765 (1882); **18**, 2741 (1885)], z siarczanu metylu i amoniaku [Denham, Knapp, J. Chem. Soc. **117**, 236, (1920)] albo z chlorku amonowego i aldehydu mrówkowego [Werner, J. Chem. Soc. **111**, 848 (1917)] oraz z jodku metylu i amoniaku [Hofmann, Ann. **79**, 16 (1851)].

Podczas obydwu ostatnich syntez otrzymuje się mieszaninę metyloaminy, dwumetyloaminy i trójmetyloaminy w różnym stosunku ilościowym w zależności od warunków reakcji. Rozdzielenie poszczególnych amin jest trudne.

280. KWAS ANTRANILOWY

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki	
Bezwodnik ftalowy	50 g
Amoniak, roztwór 28-proc.	(44,5 ml) 40 g
Wodorotlenek potasowy (50-proc. roztwór)	72 ml
Brom	20 g (6,9 ml)
Kwaśny siarczyn sodowy 36-proc. roztwór	5 ml
Kwas solny ch. cz. stęż.	40 ml
Kwas octowy lod.	24 ml
Wodorotlenek potasowy sproszkowany	20 g
Lód	

Aparatura	
Kolba kulista	500 ml
Chłodnica powietrzna (rurka o dług. 35 cm i średn. wewn. 10—15 mm)	
Zlewka grubościenna	500 ml
Wkraplacz	25 ml
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	
Łaźnia wodna	
Mieszadło mechaniczne	

A. Imid kwasu ftalowego (ftalimid)

Do kolby kulistej z dobrego szkła (np. „Duran"), poj. 500 ml, wprowadza się 50 g (0,34 mola) bezwodnika ftalowego oraz 40 g (44,5 ml, 0,7 mola) 28-proc. wodnego roztworu amoniaku. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę powietrzną o średnicy wewnętrznej nie mniejszej niż 10 mm i ogrzewa się bezpośrednio płomieniem aż do spokojnego stopienia mieszaniny i osiągnięcia jednorodnej konsystencji (ok. 300°). W czasie ogrzewania kolbę należy co pewien czas wstrząsać. Produkt sublimujący do chłodnicy należy spychać z powrotem do kolby za pomocą bagietki. Gorący produkt reakcji wylewa się do pudełka blaszanego, które zakrywa się arkuszem papieru i pozostawia do ostygnięcia. Otrzymany produkt jest prawie czysty (*tt.* 232—235°) i nadaje się po sproszkowaniu do dalszej przeróbki na kwas antranilowy (*1*).

Wydajność: 47—48 g (95—97% wyd. teor.) ftalimidu.

Produkt krystalizuje w postaci delikatnych bezbarwnych blaszek o *tt.* 238° rozpuszczalnych w alkoholu i gorącym kwasie octowym; ogrzewany łatwo sublimuje.

Uwagi

1. Ftalimid można przekrystalizować z wrzącego alkoholu metylowego lub etylowego (rozpuszczalność 5 : 100).

Metody otrzymywania

Ftalimid można otrzymywać przez ogrzewanie bezwodnika ftalowego z wodnym roztworem amoniaku [W. A. Noyes, P. K. Porter, Org. Synth. Coll. Vol. *I*], przez ogrzewanie ftalanu amonu [Laurent, Ann. **19,** 47 (1836); **41,** 110 (1842); Marignac, Ann. **42,** 220 (1842); Cohn, Ann. **205,** 300 (1880); Landsberg, Ann. **215,** 181 (1882)] lub przez przepuszczanie su-

chego amoniaku przez ogrzany bezwodnik ftalowy [Kuhara, Am. Chem. J. **3**, 29 (1881)], albo przez ogrzewanie bezwodnika ftalowego z mocznikiem [Piutti, Gaz. Chim. ital. **12**, 170 (1882); Ann. **214**, 18, 21, 22 (1882); Grimaux. Bull. soc. chim. [2] **25**, 241 (1876); Dunlap, Am. Chem. J. **18**, 333 (1896)].

B. Kwas antranilowy

W zlewce grubościennej poj. 500 ml zaopatrzonej w sprawne mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się 72 ml 50-proc. roztworu wodorotlenku potasowego. Po uruchomieniu mieszadła dodaje się porcjami ok. 200 g drobno potłuczonego lodu. Temperatura obniża się do —15°. Następnie chłodząc zlewkę lodem z solą, wkrapla się 20 g bromu (6,9 ml) tak aby temperatura cieczy nie podnosiła się powyżej 10°, ciągle mieszając. Gdy cały brom się rozpuści, dodaje się małymi porcjami 20 g (0,14 mola) drobno sproszkowanego ftalimidu zwracając uwagę, aby temperatura nie podniosła się powyżej 0°. Przezroczysty roztwór oziębia się do temp. —5° (*1*), dodaje 20 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego i miesza zawartość zlewki jeszcze w ciągu 0,5 godz. Następnie roztwór stopniowo ogrzewa się do temp. 70°, dodaje 5 ml 36-proc. kwaśnego siarczynu sodowego (*2*), studzi i sączy. Roztwór powinien być jasny i przezroczysty. Zadaje się go ok. 30—40 ml stęż. ch. cz. kwasu solnego, tak aby odczyn był jeszcze alkaliczny (*3*) i w końcu wytrąca kwas antranilowy ok. 24 ml lod. kwasu octowego. Po odstaniu się roztworu odsącza się produkt, który powinien być prawie bezbarwny, przemywa go niewielką ilością zimnej wody i suszy na bibule; *tt.* 143,5—144°.

Wydajność: ok. 16 g (ok. 86% wyd. teor.).

Produkt tworzy bezbarwne blaszki o *tt.* 145°, jest mało rozpuszczalny w zimnej i rozpuszczalny w wodzie gorącej. Rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Roztwory kwasu antranilowego mają niebieską fluorescencję i słodki smak.

Ester metylowy kwasu antranilowego wchodzi w skład olejku „Neroli" (olejek z kwiatu pomarańczowego).

Uwagi

1. Proces należy prowadzić w temperaturze poniżej 0°, gdyż w wyższych temperaturach powstają zanieczyszczenia zawierające brom oraz substancje smoliste trudne do usunięcia i nadające produktowi ciemne zabarwienie, przy czym wydajność jego znacznie się obniża.

2. Dodanie kwaśnego siarczynu ma na celu rozłożenie nadmiaru podbrominu.

3. Nadmiar kwasu jest szkodliwy, gdyż powoduje rozpuszczanie kwasu antranilowego.

Metody otrzymywania

Kwas antranilowy otrzymuje się z ftalimidu, wodorotlenku potasowego i bromu [M. Polaczek, praca doktorska, Warszawa 1935 r.)], z ftalimidu przez działanie podchlorynu sodowego [pat. niem. 55988, Frdl. **2**, 545 (1863)] lub z 2-nitrotoluenu w reakcji z alkoholowym roztworem wodorotlenku sodowego [pat. niem. 1114839, Chem. Zentr. **1900**, II, 1092] oraz przez redukcję kwasu 2-nitrobenzoesowego [E. Fischer, Ber. **29**, 2064 (1896)].

B. Przegrupowanie benzydynowe

281. BENZYDYNA

Opracował J. Zwierzchowski

$$C_6H_5NH \cdot HNC_6H_5 \xrightarrow{HCl} HCl \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$$

$$HCl \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2NaOH \longrightarrow H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2NaCl + 2H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Hydrazobenzen (patrz **193**)	18,4 g	Kolba stożkowa	750 ml
Kwas solny stęż.	50 ml	Wkraplacz	200 ml
Wodorotlenek sodowy	10 g	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy		Kolba ssawkowa	
Eter etylowy		Kolby stożkowe	

Do kolby stożkowej poj. 750 ml, chłodzonej lodem i zawierającej 200 ml ok. 10n kwasu solnego dodaje się małymi porcjami w ciągu 30 min. uprzednio przygotowany roztwór 18,4 g (0,1 mola) hydrazobenzenu w możliwie najmniejszej ilości (ok. 180 ml) eteru. Po dodaniu każdej porcji roztworu mieszaninę reagującą silnie się wstrząsa. W wyniku reakcji wydziela się kryst. chlorowodorek benzydyny. Następnie do roztworu dodaje się jeszcze 100 ml stęż. kwasu solnego i pozostawia w ciągu 0,5 godz. w chłodnym miejscu; wytrącony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa jednorazowo 50 ml rozc. (1 : 1) kwasu solnego i dwa lub trzy razy takimi samymi porcjami eteru (*1*). Po wysuszeniu otrzymuje się zwykle zupełnie czysty preparat w postaci pięknych bezbarwnych kryształów.

Wydajność: 20 g (*2*).

W celu otrzymania wolnej benzydyny surowy chlorowodorek rozpuszcza się na gorąco w ok. 300 ml wody zakwaszonej kwasem solnym. Po ostudzeniu roztworu do temp. 25° zadaje się go niewielkim nadmiarem 40-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodowego (*3*). Benzydyna wydziela się w postaci szarawobiałej masy, którą po odstaniu w mieszaninie oziębiającej odsącza się na lejku sitowym i przemywa wielokrotnie zimną wodą. Surowy produkt można oczyścić przez krystalizację z wody lub z niewielkiej (ok. 80 ml) ilości alkoholu etylowego (*4*). Oczyszczona benzydyna w postaci srebrzystobłyszczących blaszek topi się w temp. 127°.

Rozpuszcza się bardzo dobrze w alkoholu i eterze, słabo w wodzie zimnej, lepiej w gorącej (5).

Wydajność: 10 g (54% wyd. teor.).

Uwagi

1. Przemywanie eterem ma na celu usunięcie ewentualnie niezmienionego hydrazobenzenu.

2. Chlorowodorek benzydyny można oczyścić przez krystalizację z wody z dodatkiem stęż. kwasu solnego, dodanego do nieznacznie ozięblonego roztworu wodnego. Zwykle czynność ta jest zbyteczna, ponieważ chlorowodorek benzydyny otrzymany opisanym sposobem jest tak czysty, że można go używać do dalszych reakcji bez przekrystalizowywania.

3. Wodny roztwór chlorowodorku benzydyny przed dodaniem wodorotlenku sodowego powinien być przezroczysty. Wykrystalizowaną sól należy odsączyć.

4. Przez dodanie do przesączu rozc. kwasu siarkowego można uzyskać jeszcze niewielką ilość trudno rozpuszczalnego siarczanu benzydyny. Przesącz po oddzieleniu tego ostatniego może służyć do otrzymywania o, p'-dwuaminodwufenylu izomerycznego z benzydyną.

5. Benzydynę można także oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Metody otrzymywania

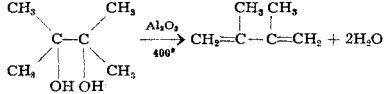
Benzydynę można otrzymać przez przegrupowanie hydrazobenzenu w roztworze kwasu solnego [E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Braunschweig, 1920], przez redukcję azobenzenu cyną w środowisku kwaśnym [Schmidt, Schultz, Ann. **207**, 330 (1881)] lub dwutlenkiem siarki w roztworze rozc. kwasu solnego w obecności małej ilości jodku potasowego [Bodenstein, Chem. Zentr. **1906**, II, 479] oraz przez ogrzewanie azoksybenzenu z kwasem jodowodorowym [Sendziuk, Chem. Zentr. **1870**, 207; pat. niem. 172569].

C. Przegrupowanie pinakolinowe i retropinakolinowe

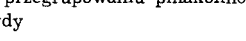
Opracował St. Malinowski

Trzeciorzędowe α-glikole mogą tracić jedną lub dwie cząsteczki wody w zależności od warunków reakcji.

1. Przepuszczane w stanie gazowym w temp. ok. 400° nad tlenkiem glinu tracą dwie cząsteczki wody dając odpowiednie dieny, jak np.:

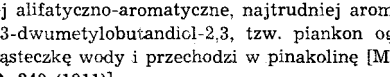


2. Ogrzewane z kwasami mineralnymi tracą cząsteczkę wody i ulegają jednocześnie tzw. przegrupowaniu pinakolinowemu dając odpowiednie ketony lub aldehydy

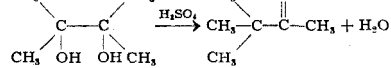


Przegrupowaniu pinakolinowemu ulegają najłatwiej pinakony alifatyczne, trudniej alifatyczno-aromatyczne, najtrudniej aromatyczne.

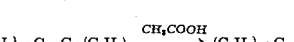
Tak np., 2,3-dwumetylobutandiol-2,3, tzw. piankon ogrzewany z 6n H_2SO_4 traci cząsteczkę wody i przechodzi w pinakolinę [M. Delacre, Bull. soc. chim. [4] **9**, 240 (1911)]



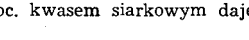
Benzopinakon ogrzewany do temperatury wrzenia z kwasem octowym lodowatym z dodatkiem 1% jodu daje benzopinakolinę



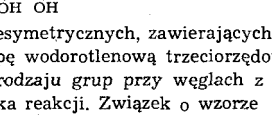
Drugorzędowe α-glikole dają aldehydy. Tak np. hydrobenzoina ogrzewana przez 3 godz. z 20-proc. kwasem siarkowym daje aldehyd dwufenylooctowy



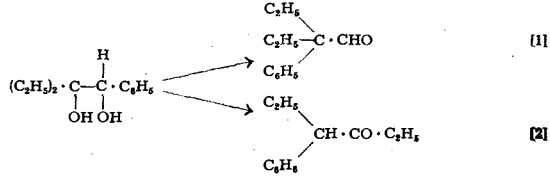
W α-glikolach niesymetrycznych, zawierających grupę wodorotlenową drugorzędową i grupę wodorotlenową trzeciorzędową, kierunek przegrupowania zależy od rodzaju grup przy węglach z grupami wodorotlenowymi i od środowiska reakcji. Związek o wzorze



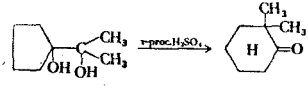
może dawać na skutek przegrupowania pinakolinowego trzy rodzaje produktów



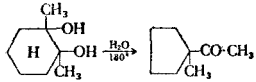
tak np. glikol α,α-dwuetylo-α'-fenyloetylenowy ogrzewany z rozcieńczonym kwasem siarkowym daje aldehyd fenylodwuetylooctowy [1] ze stęż. kwasem siarkowym w temp. 0—10° daje keton 3-fenyloheksanon-4 [2] [M. Tiffenau, Bull. soc. chim. [4] **33**, 740 (1923)]



Przegrupowanie pinakolinowe w α-glikolach alicyklicznych prowadzi często do zmian w strukturze pierścienia i stosowane jest do zwiększenia lub zmniejszenia pierścienia. Poza tym pinakony alicykliczno-alifatyczne ulegają przegrupowaniu łatwiej niż pinakony alifatyczne. W pewnych przypadkach wystarcza tu ogrzewanie do temp. 80° z 1-proc. kwasem siarkowym lub ogrzewanie z 10-proc. wodnym roztworem kwasu szczawiowego np.: dwumetylo-(1-hydroksycyklopentylo-1) karbinol przez ogrzewanie w ciągu 5 godz. z 1-proc. kwasem siarkowym przechodzi w 2,2-dwumetylocykloheksanon [H. Meerwein i W. Unkel, Ann. **376**, 152 (1910)].



W rzadkich przypadkach wystarcza ogrzewanie z wodą pod zwiększonym ciśnieniem. Dotyczy to głównie pinakonów alicyklicznych, w których obie grupy wodorotlenowe znajdują się w tym samym pierścieniu. Tak np. 1,2-dwumetylocykloheksandiol-1,2 przez ogrzewanie z wodą do temp. 180° daje (1-metylocyklopentylo)-metyloketon [S. Namietkin i N. Delektorski, Ber. **57**, 583 (1924)]



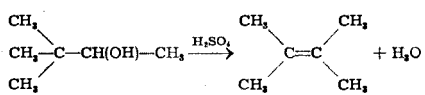
Środkami powodującymi przegrupowanie pinakolinowe są zazwyczaj substancje o charakterze kwaśnym. Stosuje się rozcieńczony kwas siarkowy w temp. 80—120°, stęż. kwas siarkowy w temp. 0°. [Scholl, Ber. **28**, 1364 (1895)], kwas fosforowy 50-proc. [Vorländer, Ber. **30**, 2260 (1897)], kwas borowy [Thornêr, Ber. **10**, 1473 (1877)].

Niesymetryczne ketony, otrzymane za pomocą przegrupowania pinakolinowego, poddane redukcji dają alkohole drugorzędowe, tzw. alkohole pinakolinowe. Alkohole te tracąc cząsteczkę wody dają symetryczne pochodne etylenu. Przegrupowanie to nosi nazwę odwróconego przegrupowania pinakolinowego, czyli retropinakolinowego

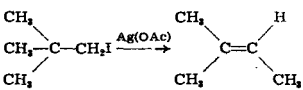
$$R_3C{-}CH(OH){-}R \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + H_2O$$

Przegrupowaniu temu ulegają:

1. Alkohole tzw. „pinakolinowe", to jest takie, które w sąsiedztwie węgla związanego z grupą wodorotlenową mają węgiel czwartorzędowy, np.



2. Chlorowcopochodne, w których węgiel czwartorzędowy znajduje się w sąsiedztwie węgla związanego z atomem chlorowca. Związki takie ogrzewane w środowisku zasadowym tracą chlorowcowodór i przechodzą w pochodne etylenu, np.:



Oderwanie cząsteczki wody od alkoholi typu $R_3C{\cdot}CHOH{\cdot}R$ zachodzi z całkowitym lub tylko częściowym przegrupowaniem. Zależy to od natury podstawników i od środków odwadniających. Najczęściej stosowane bywa ogrzewanie z rozcieńczonym (np. 20-proc.) kwasem siarkowym do temperatury wrzenia [M. Lindner, Monatsh. **32**, 421 (1911)]. Łagodniej przebiega reakcja przez ogrzewanie z roztworami kwasów arylosulfonowych, jak np. z kwasem benzenosulfonowym lub α-naftalenosulfonowym [Langhlin, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1395 (1934)]. Stosuje się również ogrzewanie z kwasem szczawiowym. Tak np. alkohol pinakolinowy ogrzewany z kwasem szczawiowym do temp. 100—110° daje czterometyloetylen — ok. 70% produktu otrzymanego przez dehydratację i jednoczesne przegrupowanie [N. Zieliński i J. Zelikow, Ber. **34**, 3250 (1901)] oraz ok. 30% 1-metylo-2-izopropyloetylenu [F. G. Whitemore, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3721 (1933); **54**, 3274 (1939)]. Również przepuszczanie par alkoholu pinakolinowego w temp. 300° nad katalizatorami, jak np. kwas fosforowy osadzony na żelu krzemowym [F. G. Whitemore, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3721 (1933)], powoduje dehydratację połączoną z niecałkowitym przegrupowaniem.

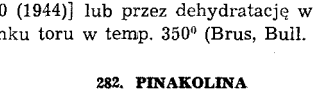
Oderwanie chlorowcowodorów od związków typu $R_3C—CH{\cdot}X{\cdot}R$ połączone z przegrupowaniem retropinakolinowym zachodzi najłatwiej dla jodopochodnych, trudniej dla chloropochodnych. Najczęściej stosuje się ogrzewanie odpowiednich chloropochodnych z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego [Al. Faworski i J. Zalewska, Bull. soc. chim. [4] **37**, 1227 (1925)] lub też ogrzewanie z pirydyną, chinoliną lub aniliną [A. Haller, Compt. rend. **174**, 1211 (1922)].

Liczne przykłady przegrupowań pinakolinowego i retropinakolinowego spotykamy w dziedzinie terpenów, przy czym zachodzą one z wydzieleniem lub bez wydzielenia cząsteczki wody lub chlorowodoru.

Przykładem takiego przegrupowania, przy którym wydziela się cząsteczka wody jest przejście borneolu w kamfen, przy czym reakcję tę udaje się przeprowadzić za pomocą rozmaitych środków odrywających wodę. Np. za pomocą kwasu siarkowego o stężeniach większych niż 50% otrzymuje się kamfen z dobrą wydajnością [Konowałow, Ż. russ. fiz. chim. obszcz. **32**, 76 (1900)] jak również przez ogrzewanie z kwaśnym siarczanem potasowym [Wallach, Ann. **230**, 273 (1885)] lub ogrzewanie pod ciśnieniem z wodnym roztworem chlorku magnezowego [Ipatiew, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1120 (1944)] lub przez dehydratację w fazie gazowej nad katalizatorem z tlenku toru w temp. 350° (Brus, Bull. Inst. Pin. **1934**, 94).

282. PINAKOLINA

Opracowali: R. Przytycka i St. Malinowski



Odczynniki		Aparatura	
Hydrat pinakonu (patrz **182**)	113 g	Kolba destylacyjna	1 l
Kwas siarkowy 25-proc.	340 g	Wkraplacz	500 ml
		Chłodnica Liebiga	
		2 odbieralniki	100 ml
		Kolba stożkowa	200 ml

W kolbie destylacyjnej poj. 1 l, zaopatrzonej we wkraplacz i chłodnicę Liebiga, umieszcza się 113 g (0,5 mola) hydratu pinakonu (*1*) i przez wkraplacz dodaje się szybko 340 g 25-proc. kwasu siarkowego. Kolbę ogrzewa się lekko na palniku do wrzenia; w odbieralniku zbiera się destylat, który rozdziela się na dwie warstwy: górną pinakoliny i dolną wodną. Po ok. 20 min. gdy górna warstwa w odbieralniku przestaje się zwiększać (*2*), kończy się destylację. W rozdzielaczu poj. 500 ml oddziela się górną warstwę pinakoliny od dolnej warstwy wodnej (*3*) i następnie suszy się

w ciągu 2 godz. 8—10 g chlorku wapniowego i destyluje. Frakcję wrzącą do temp. 103° odrzuca się, a zbiera się frakcję wrzącą w granicach temp. 103—107°.

Wydajność: 43—45 g pinakoliny (80—90% wyd. teor.).

Własności: pinakolina jest bezbarwną cieczą (4) o charakterystycznym zapachu, o *tw.* 106—107°.

Uwagi

1. Używa się surowego hydratu pinakonu otrzymanego przez wkraplanie roztworu chlorku rtęciowego i acetonu do mieszaniny opiłków magnezowych w benzenie.

2. Warstwa oleista zostaje zawsze w kolbie destylacyjnej.

3. Oddzieloną wodę można zawrócić jeszcze do kolby destylacyjnej, dodać jeszcze 27 ml stęż. kwasu siarkowego i nową porcję 113 g hydratu pinakonu. Proces ten można powtórzyć dwa razy. Zebrane frakcje pinakoliny suszy się nad chlorkiem wapniowym i destyluje.

4. Bezbarwna ciecz po pewnym czasie staje się żółta, lecz po ponownej destylacji staje się znów bezbarwna.

Metody otrzymywania

Pinakolinę otrzymuje się również przez ogrzewanie w ciągu 3—4 godz. pinakonu z 50-proc. kwasem fosforowym, winowym, szczawiowym lub przez ogrzewanie w ciągu 12 godz. z 5-proc. kwasem szczawiowym [D. Vorländer, Ber. **30**, 2266 (1897)] oraz przez działanie na bezw. pinakon stęż. kwasem siarkowym w temp. 0° [R. Scholl, G. Born, Ber. **28**, 1364 (1859)].

283. BENZOESAN BENZYLU

Opracował J. Ciechanowski

$$2\,C_6H_5\cdot CHO \xrightarrow{C_6H_5CH_2ONa} C_6H_5\cdot COOCH_2C_6H_5$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol benzylowy (patrz 202) ch. cz.	7 g	2 kolby kuliste	100 ml i 150 ml
Sód	0,3 g	Kolba Claisena	100 ml
Aldehyd benzoesowy (patrz 216) ch. cz.	45,4 g	Łaźnia wodna	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zawierającej 7 g (0,07 mola) czystego alkoholu benzylowego (*1*), rozpuszcza się stosując półgodzinne ogrzewanie 0,3 g (0,013 gramoatomu) sodu. Ciecz oziębia się do temperatury pokojowej i dodaje się ją stopniowo, starannie mieszając do 45,4 g (0,43 mola) ch. cz. aldehydu benzoesowego (2), znajdującego się w kolbie z dnem kulistym poj. 150 ml. Mieszanina rozgrzewa się. Temperaturę jej utrzymuje się w granicach co najwyżej 50—60° (w razie potrzeby należy oziębiać). Tworzy się żel. Gdy po upływie ok. 0,5 godz. temperatura przestanie wzrastać, ogrzewa się masę reakcyjną na łaźni wodnej w ciągu ok. 1 godz., wstrząsając ją od czasu do czasu.

Po oziębieniu wytrząsa się produkt reakcji z 20 ml wody, oddziela powstały olej i jeszcze raz wytrząsa go z taką samą ilością wody. Przemyty olej destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Początkowo destyluje alkohol benzylowy i niezmieniony aldehyd benzoesowy wraz z małą ilością wody. Podczas dalszej destylacji temperatura podnosi się szybko aż do temperatury wrzenia benzoesanu benzylowego, który zbiera się w *tw.* 184—185°$_{15}$. Produkt zawiera ok. 99% estru.

Wydajność (3): 41—42 g (90—93% wyd. teor.).

Benzoesan benzylu jest to bezbarwny olej o bardzo słabym zapachu; *tt.* 21°; *tw.* 323—324°; jest on nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu i eterze.

Z powodu wysokiej temperatury wrzenia i małej lotności służy jako rozpuszczalnik i utrwalacz lotnych pachnideł, np. piżma sztucznego.

Uwagi

1. Użyty alkohol benzylowy powinien być bardzo czysty, w szczególności nie może zawierać aldehydu benzoesowego.

Próba: roztwór 1 ml alkoholu w 50 ml wody, zadany świeżym roztworem octanu fenylohydrazyny, nie może dawać widocznego osadu. Alkohol można oczyścić od aldehydu przez gotowanie ze stęż. roztworem wodorotlenku sodowego, oddzielenie od cieczy wodnej i destylację (*tw.* 205,2°, 90°/₁₀).

2. Aldehyd benzoesowy musi być czysty; w szczególności nie może zawierać więcej niż 1% kwasu benzoesowego, który zmniejsza wydajność estru.

O zawartości kwasu należy się przekonać przez miareczkowanie. Oczyszczenie polega na przemyciu aldehydu roztworem węglanu sodowego i przedestylowaniu go w strumieniu dwutlenku węgla lub azotu (*tw.* 179,5°).

3. W celu otrzymania dobrej wydajności estru należy ściśle przestrzegać przepisu.

Odstępstwa prowadzą do powstawania innych substancji, np. w razie przegrzania — eteru benzylowego $C_6H_5CH_2O \cdot CH_2C_6H_5$, który trudno oddzielić ze względu na temperaturę wrzenia bliską temperatury wrzenia estru.

Jeżeli zmienić np. porządek dodawania odczynników, tj. dodać aldehyd benzoesowy do benzylanu sodowego, zwłaszcza gdy ten jest jeszcze gorący, temperatura masy reakcyjnej może wzrosnąć powyżej 100° i tworzy się eter benzylowy. Benzylan sodu przechodzi w benzoesan sodu i reakcja przybiera niepożądany kierunek.

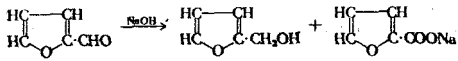
Niepożądana reakcja uboczna zachodzi również wówczas, gdy alkohol benzylowy zanieczyszczony jest aldehydem benzoesowym. Temperatura masy reakcyjnej po zmieszaniu ze sobą odczynników i zakończeniu się egzotermicznej fazy reakcji nie ma już wpływu na wynik reakcji, byleby była utrzymywana poniżej 100°.

Metody otrzymywania

Benzoesan benzylu otrzymuje się z aldehydu benzoesowego w obecności benzylanu sodowego [Kamm i Matthews, J. Am. Pharm. Assoc. 11, 599 (1922); Chem. Zentr. **1923**, I, 1497] lub w obecności etylanu glinowego [Tiszczenko, Ż. fiz. chim. obszcz. **38**, 394 (1906)] jak również z chlorku benzylu i benzoesanu sodowego [Gomberg, Buchler, J. Am. Chem. Soc. 42, 2059 (1920); Scelba, Boll. chim. farm. **62**, 33 (1923); Chem. Zentr. **1923**, III, 1074; Chem. Abstr. 17, 2166 (1923)] oraz z alkoholu benzylowego i chlorku benzoilu [Cannizzaro, Ann. **90**, 254 (1854)].

284. ALKOHOL FURFURYLOWY I KWAŚ PIROŚLUZOWY

Opracowali St. Krzyżanowski i St. Malinowski



Odczynniki		Aparatura	
Wodorotlenek sodowy	24 g	Kolba kulista z szeroką szyją	250 ml
Furfurol	96 g	Chłodnica Liebiga	
Eter	200 ml	Wkraplacz	100 ml
Kwas siarkowy stęż.	50 g	Termometr (od —30 do 100°)	
Siarczan sodowy	10 g	Rozdzielacz	500 l
Sól kuchenna		Mieszadło mechaniczne	
Węgiel aktywny	4 g	Kolba ssawkowa	1 l
		Lejek sitowy	
		Kolby stożkowe	500 ml
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

Do kolby kulistej z szeroką szyją, poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne oraz wkraplacz i umieszczonej w łaźni z lodem i solą wlewa się 96 g (1 mol) czystego furfurolu (*1*). Po oziębieniu furfurolu do temp. 0° wkrapla się powoli 100 ml 33-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w takim tempie, żeby temperatura nie przekroczyła 15°. Trwa to zazwyczaj ok. 0,5 godz.; jednocześnie mieszanina żółknie i bardzo gęstnieje (*2*). Po dolaniu całej ilości NaOH miesza się jeszcze przez godzinę utrzymując temperaturę w tych samych granicach; następnie dodaje się 40 ml wody w celu rozpuszczenia wydzielonego osadu. Roztwór powinien być zupełnie przezroczysty, często jednak powstają ubocznie smoły nierozpuszczalne w wodzie, które należy odsączyć na lejku sitowym. Przesącz ekstrahuje się sześciokrotnie eterem (*3*) biorąc raz 50 ml i pięć razy po 30 ml. Warstwę eterową oddziela się i suszy bezw. siarczanem sodowym. Po odpędzeniu eteru z łaźni wodnej pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby Claisena poj. 100 ml. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. $71—73°_{15}$.

Wydajność alkoholu furfurylowego wynosi 37—40 g (38—41% wyd. teor.).

Warstwę wodną po wyekstrahowaniu eterem zakwasza się 40-proc. kwasem siarkowym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo (zużywa się ok. 125 g 40-proc. kwasu). W miarę zakwaszania wypada osad kwasu piroślużowego, zanieczyszczony solami nieorganicznymi i produktami reakcji ubocznych.

Surowy kwas rozpuszcza się na gorąco w wodzie (ok. 120 ml), dodaje 2 g węgla aktywnego i gotuje przez 15 min. Po odsączeniu węgla prze-

sącz pozostawia się do powolnego ostygnięcia do temperatury pokojowej. Wypada krystaliczny osad kwasu pirośluzowego. Jeżeli nie jest on zupełnie bezbarwny należy powtórzyć krystalizację z wody z dodatkiem węgla.

Wydajność: 38—39 g (31,5—32,5% wyd. teor.) czystego kwasu pirośluzowego w postaci bezbarwnego osadu.

Uwagi

1. Surowcem do otrzymywania furfurolu jest jedna z frakcji produktów suchej destylacji drewna. Jest to ciecz brunatno-czarna, o charakterystycznym ostrym zapachu. W celu oczyszczenia frakcję furfurolową destyluje się z parą wodną. Pierwszą frakcję destylatu wynoszącą ok. 25% objętości oczyszczanego surowca odrzuca się jako niezawierającą prawie wcale furfurolu. Następna frakcja (ok. 40% objętości) zawiera prawie cały furfurol; w pogonie ilość furfurolu jest bardzo mała. Dlatego destylacji z parą wodną nie należy prowadzić do końca. Po oddzieleniu oleju z frakcji drugiej warstwę wodną ekstrahuje się dwukrotnie benzenem. Olej i ekstrakt benzenowy łączy się i suszy bezw. siarczanem sodowym. Po wysuszeniu i odpędzeniu benzenu furfurol destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. $57—67^{0}_{20}$.

Frakcję tę wytrząsa się następnie z 2,5-krotną ilością nasyc. w temperaturze pokojowej roztworu kwaśnego siarczynu sodowego. Mieszanina ogrzewa się silnie, przy czym wytwarzają się dwie warstwy wodna i olejowa. Warstwę olejową odrzuca się, wodną zaś ekstrahuje trzykrotnie benzenem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Następnie roztwór wodny destyluje się z parą wodną, wkraplając jednocześnie taką ilość roztworu węglanu sodowego, żeby mieszanina miała stale odczyn słabo zasadowy. Ma to na celu rozkład produktu przyłączenia kwaśnego siarczynu sodowego do furfurolu. Furfurol oddestylowuje z parą wodną. Po oddzieleniu oleju od warstwy wodnej destylatu, ekstrahuje się ją benzenem, wyciąg benzenowy łączy się z olejem i suszy bezw. siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu benzenu destyluje się furfurol pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. $56—57^{0}_{18}$.

Wydajność czystego furfurolu w stosunku do surowca nie przekracza 15%.

Furfurol otrzymany w ten sposób jest cieczą bezbarwną o słabym, przyjemnym zapachu, szybko ciemniejącą podczas przechowywania.

2. Roztworu wodorotlenku sodowego nie należy wkraplać zbyt szybko, gdyż mieszanina szybko gęstnieje i często nie jest przez to należycie wymieszana. Tworzą się wtedy miejsca o większej zawartości NaOH, w których reakcja zaczyna przebiegać bardzo gwałtownie i temperatura podnosi

się nawet do 60°. Takie lokalne przegrzania powodują tworzenie się smół, co znacznie zmniejsza wydajność produktów reakcji.

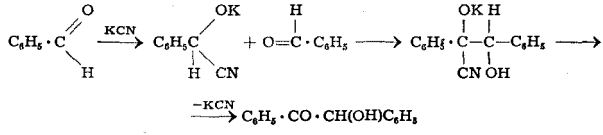
3. Alkohol furfurylowy można ekstrahować eterem w sposób ciągły w specjalnej aparaturze do ekstrakcji. Osiąga się przez to dokładniejsze wymycie alkoholu z wody, jednak na skutek dłuższego ogrzewania w czasie ekstrakcji następuje częściowe zesmolenie się produktu. Dlatego wyniki obu metod są prawie jednakowe.

Metody otrzymywania

Alkohol furfurylowy otrzymuje się z furfurolu w reakcji Cannizzaro [L. v. Wissel, B. Tollens, Ann. **272**, 293 (1893); H. Schiff, Ann. **239**, 374 (1887)] oraz z furfurolu i formaliny w mieszanej reakcji Cannizzaro [Rodionow, Fedorowa, Ż. obszcz. Chim. **7**, 947 (1937)].

285. BENZOINA

Opracowała J. Smolińska



Odczynniki

Aldehyd benzoesowy (patrz 216)	20 g
Cyjanek potasowy	4 g
Alkohol etylowy	150 ml

Aparatura

Kolba stożkowa	200 ml
Chłodnica zwrotna	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	
Łaźnia wodna	

Roztwór 20 g (0,2 mola) świeżo przedestylowanego aldehydu benzoesowego w 50 ml alkoholu etylowego wprowadza się do kolby stożkowej poj. 200 ml i wlewa roztwór 4 g cyjanku potasowego (0,06 mola) w 10 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną i pozostawia w spokoju przez 24 godz. Wykrystalizowaną benzoinę odsącza się na lejku sitowym. Otrzymuje się 16 g surowego produktu, który należy przekrystalizować z alkoholu etylowego.

Wydajność: 13,5 g czystej benzoiny (67,5% wyd. teor.). *Tt.* 134°.

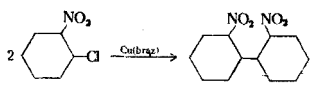
Metody otrzymywania

Benzoinę można otrzymać z aldehydu benzoesowego przez ogrzewanie z cyjankiem potasowym [Zinin, Ann. **34**, 186 (1840)], z aldehydu benzoesowego z małą ilością cyjanku potasowego przez ogrzewanie do temp. 150° [J. Am. Chem. Soc. **22**, 253 (1899)] oraz w reakcji amidu kwasu migdało-

wego z roztworem eterowym jodku fenylomagnezowego [A. McKenzie, H. Wren, J. Chem. Soc. **93**, 311 (1908)].

286. 2,2'-DWUNITRODWUFENYL

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki			Aparatura	
o-Chloronitrobenzen	(patrz **29**)	30 g	Kolba kulista	200 ml
Brąz miedziany		30 g	Kolba kulista	400 ml
Piasek czysty, suchy			Mieszadło mechaniczne	
Węgiel aktywny			Łaźnia metalowa lub olejowa	
Alkohol etylowy	(750 ml)	610 g	Zlewka z dobrego szkła	400 ml
Lód			Moździerz porcelanowy	
			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	
			Chłodnica Liebiga	
			Nasadka destylacyjna	

Do kolby kulistej poj. 200 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wsypuje się 30 g (ok. 0,19 mola) o-chloronitrobenzenu i 50 g czystego, suchego piasku. Kolbę umieszcza się na łaźni z niskotopliwym stopem lub olejem wytrzymującym temperaturę ok. 300° i ogrzewa do temp. 220—225°. Po osiągnięciu tej temperatury uruchamia się mieszadło i dodaje porcjami powoli w ciągu ok. 30 min. 30 g brązu miedzianego (*1*). Temperatura nie powinna przekroczyć 225° (*2*). Po dodaniu każdej porcji brązu należy czekać aż temperatura opadnie do 200°. Po dodaniu całej ilości miedzi ogrzewa się masę reakcyjną w ciągu 90 min. do temp. 225°. Gorącą mieszaninę wylewa się do zlewki z dobrego szkła, zawierającej 100 g piasku i miesza masę bagietką do wytworzenia się małych kawałeczków produktu. Kawałeczki te rozdrabnia się w moździerzu porcelanowym i przesypuje proszek do kolby kulistej poj. 400 ml. W kolbie tej ekstrahuje się produkt dwukrotnie (każdorazowo w ciągu 10 min.), używając za każdym razem po 250 ml alkoholu (*3*). Po każdej ekstrakcji odsącza się wyciąg alkoholowy, połączone wyciągi oziębia lodem i odsącza wydzielony produkt na lejku sitowym. Roztwór zagęszcza się do połowy objętości przez oddestylowanie alkoholu. Po oziębieniu wypada z niego drugi rzut kryształów. Łącznie surowego produktu powinno być ok. 14,5 g; gdyby było mniej ekstrakcję alkoholem należy powtórzyć jeszcze raz.

Surowy produkt zadaje się ok. 250 ml gorącego alkoholu, dodaje szczyptę węgla aktywnego, gotuje w ciągu kilku minut, sączy i chłodzi

w lodzie. Wydzielone kryształy odsącza się i jeszcze raz przekrystalizowuje z wrzącego alkoholu (*4*).

Wydajność: ok. 12 g (52% wyd. teor.)

2,2′-Dwunitrodwufenyl krystalizuje w postaci żółtawych igiełek jednoskośnych o tt. 124°; jest on nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny we wrzącym alkoholu, eterze i gorącym benzenie.

Uwagi

1. Brąz miedziany nie zawsze daje jednakowe i dobre wydajności produktu w reakcji Ullmanna. W celu zapewnienia skuteczności jego działania można go uaktywnić w sposób następujący: 50 g brązu miedzianego traktuje się w ciągu 5—10 min. 500 ml 2-proc. roztworu jodu w acetonie. Powstaje jodek miedziowy nadający proszkowi miedzi zabarwienie szarawe. Produkt odsącza się na lejku sitowym, przenosi do kolby i dobrze wytrząsa z 250 ml roztworu (1 : 1) stęż. kwasu solnego w acetonie. Jodek miedziowy rozpuszcza się, a pozostały brąz miedziany odsącza się i przemywa acetonem. Następnie suszy się go w eksykatorze próżniowym. Należy go używać natychmiast po przygotowaniu.

2. Gdy temperatura wzrośnie powyżej 240°, może nastąpić redukcja grup nitrowych z wytworzeniem karbazolu.

3. Do ekstrahowania produktu można zastosować benzen zamiast alkoholu.

4. Przesącze alkoholowe należy odparować do małej objętości, a wydzielony produkt przekrystalizować dwukrotnie z alkoholem.

Metody otrzymywania

2,2′-Dwunitrodwufenyl otrzymuje się z o-chloronitrobenzenu metodą Ullmanna [Ullmann, Bielęcki, Ber. **34**, 2176 (1901)].

287. KWAS β-CHLOROCYNAMONOWY

Opracowała St. Janiszewska-Brożkowa

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + 2\,PCl_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot COCl + C_2H_5Cl + 2\,POCl_3$$

$$C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot COCl + HOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CCl{=}CH \cdot COOH + 2HCl$$

Odczynniki

Ester etylowy kwasu benzoilooctowego	100 g
Tlenochlorek fosforu	250 g
Pięciochlorek fosforu	250 g
Węglan sodowy	
Kwas siarkowy 10-proc.	
Alkohol etylowy 50-proc.	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chłodnica zwrotna	
Rurka z $CaCl_2$	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Kolby stożkowe	
Kolba kulista	500 ml

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w uszczelnione mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną z rurką z $CaCl_2$, rozpuszcza się 100 g (0,52 mola) świeżo przedestylowanego estru kwasu benzoilooctowego (*tw.* 148—149°/12) w 250 g tlenochlorku fosforu (*1*). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej i uruchamia się mieszadło. Przed rozpoczęciem ogrzewania do kolby przez trzeci otwór wprowadza się porcjami w ciągu ok. 30 min. 250 g (1,2 mola) pięciochlorku fosforu. Po każdym dodaniu pięciochlorku fosforu otwór kolby należy zamknąć szczelnie korkiem. Gdyby reakcja zachodziła zbyt wolno, co można poznać po tym, że nie wydziela się chlorowodór i pięciochlorek fosforu nie rozpuszcza się, kolbę należy ogrzewać na łaźni wodnej. Po dodaniu całej ilości pięciochlorku fosforu kolbę ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu ok. 30 min., aż przestanie wydzielać się chlorowodór. Zawartość kolby przelewa się do kolby Claisena poj. 1 l i pod zmniejszonym ciśnieniem (*2*) oddestylowuje tlenochlorek fosforu z łaźni wodnej. Pozostały gęsty ciemnobrązowy olej wylewa się ostrożnie na lód i mieszając od czasu do czasu pozostawia w wodzie do całkowitego zhydrolizowania powstałego podczas reakcji chlorku oraz rozłożenia nadmiaru użytego pięciochlorku fosforu. Następnie dodaje się ostrożnie węglanu sodowego aż do uzyskania odczynu zasadowego (*3*). Do roztworu dodaje się węgla aktywnego i ogrzewa łagodnie na łaźni wodnej w ciągu 5—10 min., po czym odsącza się węgiel. Ostudzony bezbarwny przesącz zakwasza się 10-proc. kwasem siarkowym. Wydzielony biały osad kwasu β-chlorocynamonowego (*4*) odsącza się na lejku Büchnera, przemywa dokładnie wodą i suszy. Po przekrystalizowaniu z 50% alkoholu etylowego otrzymuje się białe, błyszczące igły o *tt.* 141—142°.

Wydajność: 27 g produktu czystego (28% wyd. teor. w przeliczeniu na ester benzoilooctowy).

Uwagi

1. Aparatura musi być szczelna, aby wilgoć z powietrza nie hydrolizowała pięciochlorku fosforu oraz produktu reakcji. Tlenochlorek fosforu służy jako rozpuszczalnik.

2. Destylację należy prowadzić pod wyciągiem.

3. Zobojętnianie węglanem sodowym należy prowadzić bardzo ostrożnie, gdyż wskutek wydzielania się dużej ilości dwutlenku węgla mieszanina burzy się gwałtownie.

4. W wyniku tej reakcji otrzymuje się mieszaninę dwóch izomerów (cis i trans) kwasu β-chlorocynamonowego. Obydwa izomery można rozdzielić wykorzystując różną rozpuszczalność ich soli potasowych w alkoholu.

Metody otrzymywania

Kwas β-chlorocynamonowy otrzymuje się przez działanie pięciochlorku fosforu i tlenochlorku fosforu na ester etylowy kwasu benzoilooctowego, hydrolizę otrzymanego produktu i jednocześnie odszczepienie cząsteczki chlorowodoru [W. H. Perkin, J. Chem. Soc. **47**, 240 (1881)].

288. KWAS β-METYLOCYNAMONOWY

Opracowała J. Dołęsówna

A. Ester etylowy kwasu β-metylo-β-hydroksy-β-fenylopropionowego

$$C_6H_5COCH_3 + CH_3BrCOOC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{Zn} C_6H_5COHCH_2COOC_2H_5 \quad (CH_3)$$

Odczynniki		Aparatura	
Acetofenon (patrz 66 i 67)	60 g	Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
Cynk (granulki)	40 g	Wkraplacz	200 ml
Benzen bezw.	250 ml	Chłodnica Liebiga	
Bromooctan etylu	83,5 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny		Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek wapniowy bezw.		Motorek elektryczny lub turbinka wodna	
		Rozdzielacz	500 ml
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (obliczony na ok. 100 ml cieczy)	

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 750 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i wkraplacz, wprowadza się 60 g (0,5 mola) acetofenonu, 40 g (0,62 mola) cynku w postaci bardzo drobnych granulek i 200 ml bezw. benzenu. Aparaturę należy zabezpieczyć przed dostępem wilgoci za pomocą rurek z chlorkiem wapniowym, umieszczonych w otworach chłodnicy i wkraplacza.

Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do słabego wrzenia, uruchamia mieszadło i z wkraplacza dodaje stopniowo roztwór 83,5 g (0,6 mola) świeżo przedestylowanego bromooctanu etylu w 50 ml bezw. benzenu. Wkraplanie bromooctanu powinno trwać 2—3 godz. (*1*). Po dodaniu bromooctanu etylu mieszaninę ogrzewa się i miesza jeszcze przez 3 godz., a następnie studzi i wstrząsa w rozdzielaczu ze 100 ml 20-proc. kwasu solnego w celu rozłożenia związku cynkoorganicznego. Po rozdzieleniu warstw roztwór benzenowy przemywa się wodą, suszy chlorkiem wapniowym, oddestylowuje benzen i pozostały olej destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

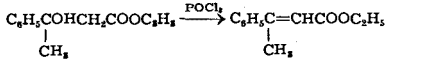
Tw. 146—147°$_{15}$; 153—154°$_{20}$.

Wydajność: 88—96 g (85—95% wyd. teor.).

Uwagi

1. Duże rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej i stopniowe dodawanie bromooctanu etylu zapobiega reakcji ubocznej tworzenia się bursztynianu etylu.

B. Ester etylowy kwasu β-metylocynamonowego



Odczynniki		Aparatura	
β-Metylo-β-hydroksy-β-fenylopropionian etylu	90 g	Kolba kulista	1 l
Benzen bezw.	ok. 360 ml	Chłodnica zwrotna	
Tlenochlorek fosforu	27 ml	Rozdzielacz	1 l
Chlorek wapniowy bezw.		Kolby stożkowe	
		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (obliczony na 100 ml cieczy)	

Ester etylowy kwasu β-metylo-β-hydroksy-β-fenylopropionowego rozpuszcza się w bezw. benzenie w kolbie kulistej poj. 1 l, dodaje 27 ml tlenochlorku fosforu i ogrzewa do temp. wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 0,5 godz. Ochłodzoną mieszaninę przelewa się do rozdzielacza, rozdziela warstwy; warstwę benzenową przemywa się dwukrotnie wodą w celu usunięcia tlenochlorku fosforu i suszy chlorkiem wapniowym. Po oddestylowaniu benzenu pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. β-Metylocynamonian etylu jest ciężkim, prawie bezbarwnym olejem. Z 90 g estru wyjściowego otrzymuje się 70,2 do 75,6 g β-metylocynamonianu (84—92% wyd. teor.). *Tw.* 146—148°$_{16,5}$; 154—156°$_{21}$.

C. Kwas β-metylocynamonowy

Odczynniki		Aparatura	
β-Metylocynamonian etylu	70 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy	ok. 175 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek potasowy	38 g	Rozdzielacz	500 ml
Kwas solny		Lejek sitowy	
Węgiel aktywny		Chłodnica Liebiga	
Eter		Kolby stożkowe	
Benzyna *tw.* 90—100°			

β-Metylocynamonian etylu hydrolizuje się za pomocą alkoholowodnego roztworu wodorotlenku potasowego. Mieszaninę 70 g p-metylocynamonianu etylu, 175 ml alkoholu i 35 ml 50-proc. wodnego roztworu wodorotlenku potasowego ogrzewa się do wrzenia przez 2 godz. w kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Roztwór wylewa się do wody (120 ml wody na 10 g estru) i ekstrahuje raz eterem w celu oddzielenia produktów ubocznych nierozpuszczalnych w wodorotlenku potasowym. Większą część alkoholu i rozpuszczoną w mieszaninie niewielką ilość eteru oddestylowuje się z łaźni wodnej, a ochłodzony roztwór soli kwasu β-metylocynamonowego zakwasza 10-proc. kwasem solnym, uprzednio oziębionym w lodzie. Kwas β-metylocynamonowy strąca się jako bezbarwny osad o lekkożółtym odcieniu, który krystalizuje się z benzyny z dodatkiem węgla aktywnego, biorąc na 100 g kwasu 225 ml rozpuszczalnika.

Wydajność: 44,8 do 49 g (75—80% wyd. teor.). *Tt.* 97—98°.

Metody otrzymywania

Kwas β-metylocynamonowy otrzymuje się metodą Reformackiego przez kondensację acetofenonu z bromooctanem etylu wobec cynku, odwodnienie uzyskanego produktu kondensacji i hydrolizę powstałego β-metylocynamonianu etylu [R. Stoerner, F. Grimm i E. Laage, Ber. **50**, 959 (1917); S. Lindenbaum, Ber. **50**, 1270 (1917); D. Lipkin, T. D. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3295 (1939)].

289. KWAS ACETONODWUKARBOKSYLOWY

Opracował B. Bochwic

$$HOOC \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH \xrightarrow{[oleum]} HOOC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH + CO + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas cytrynowy (jednowodny)	450 g	Kolba kulista	4 l
Oleum 18-proc.	900 g	Lejek z dnem porowatym	ϕ 12 cm
Octan etylu	200 ml	Zlewka	1 l
Lód	5 kg	Talerze porowate	5 szt.
Chlorek sodowy	1 kg		

Kolbę kulistą poj. 4 l zawierającą 900 g 18-proc. oleum umieszcza się w kąpieli chłodzącej (woda z lodem) i dodaje porcjami (po ok. 100—150 g) 450 g (2,1 mola) drobno sproszkowanego uwodnionego kwasu cytrynowego (*1*). Dodawanie każdej następnej porcji kwasu cytrynowego powinno nastąpić po całkowitym rozpuszczeniu się poprzedniej; mieszaniny nie należy skłócać (*2*).

Po rozpuszczeniu się ostatniej porcji kwasu cytrynowego kolbę zaopatruje się w lekko zwężoną na końcu, krótką (ok. 10 cm) rurkę wylotową

umocowaną w szczelnym korku gumowym. Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej o temp. 60°. W tych warunkach mieszanina reagująca zaczyna się silnie pienić; z chwilą gdy piana wzniesie się na wysokość ok. 4 cm ponad poziom cieczy, zapalą się tlenek węgla u wylotu rurki (*3*). Podczas trwania reakcji należy unikać wstrząsania kolby, a temperatura łaźni powinna wynosić 65—67°. Po upływie ok. 40 min. reakcja jest ukończona; poznaje się to po zgaśnięciu płomyka u wylotu rurki. Mieszaninę pozostawia się jeszcze w ciągu 5 minut na łaźni wodnej, a następnie możliwie szybko oziębia się w naczyniu z lodem i solą do temp. 0°. Po osiągnięciu tej temperatury, nie usuwając kąpieli chłodzącej, wrzuca się do kolby 450 g lodu w możliwie dużych bryłkach. Po rozpuszczeniu się lodu mieszaninę w kolbie należy lekko skłócić i po ponownym oziębieniu do temp. 0° wydzielone kryształy produktu możliwie szybko odsączyć na lejku z dnem porowatym. Po dokładnym odsączeniu surowy kwas acetonodwukarboksylowy rozsmarowuje się cienką warstwą na talerzach porowatych (*4*). Zeskrobany po pewnym czasie z talerzy produkt miesza się w zlewce z 200 ml octanu etylu i ponownie sączy oraz suszy w eksykatorze próżniowym (*5*).

Wydajność: 260—265 g (ok. 65% wyd. teor.).

Kwas acetonodwukarboksylowy ma postać bezbarwnych kryształów topiących się z rozkładem w temp. 135°. Pozostawiony na powietrzu rozkłada się na aceton i dwutlenek węgla. Z roztworem chlorku żelazowego daje fiołkowe zabarwienie.

Uwagi

1. Ze względu na wydzielanie się tlenku węgla reakcję należy przeprowadzać pod dobrze działającym wyciągiem.

2. Dodawanie wskazanej ilości kwasu cytrynowego w podanych warunkach trwa ok. 1 godz.

3. Wcześniejsze zapalenie grozi lekkim wybuchem mieszaniny tlenku węgla z powietrzem wewnątrz kolby.

4. Do podanej w przepisie ilości odczynników należy użyć 5 talerzy.

5. Oczyszczony w ten sposób kwas acetonodwukarboksylowy zawiera jeszcze 10% zanieczyszczeń (w tym 4% H_2SO_4); daje się przechowywać w eksykatorze próżniowym w lodówce w ciągu wielu miesięcy bez widocznych zmian.

W celu oznaczenia stopnia czystości ok. 5 g dokładnie odważonego, surowego kwasu acetonodwukarboksylowego umieszcza się w kolbie miarowej poj. 500 ml i dopełnia wodą do kreski; po rozpuszczeniu się kwasu pobiera się 25 ml roztworu i miareczkuje go 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny (A ml 0,1 n NaOH).

250 ml roztworu odparowuje się na łaźni wodnej do objętości ok. 20 ml i po oziębieniu rozcieńcza się wodą do 250 ml; 25 ml tego roztworu miareczkuje się 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny (B ml 0,1 n NaOH — odpowiada domieszce H_2SO_4). A ml — B ml = C ml 0,1 n NaOH — odpowiada kwasowi acetonodwukarboksylowemu.

Metody otrzymywania

Kwas acetonodwukarboksylowy otrzymuje się z kwasu cytrynowego pod wpływem stężonego [Pechmann, Ber. **17**, 2543 (1884)] lub dymiącego [Pechmann, Ann. **261**, 155 (1891)] kwasu siarkowego.

Podany przepis oparty jest w zasadzie na pracy Ingolda i Nickollsa [J. Chem. Soc. **1922**, 1642]. Sposób otrzymywania kwasu acetonodwukarboksylowego opisany w Org. Synth. [Org. Synth., Coll. Vol. I, 10 (1946)] jest modyfikacją przepisu Willstättera i Pfannenstiehla [Ann. **422**, 5 (1921)]; metoda ta jest skomplikowana, wymaga więcej czasu, a po sprawdzeniu okazało się, że nie prowadzi do lepszych wydajności (autorzy nie podają stopnia czystości otrzymanego produktu).

290. CYJANOGUANIDYNA
(dwucyjanodwuamid)

Opracowali: E. Borowski, H. Weyna

$$2\,CaCN_2 + 4\,H_2O \longrightarrow H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN + 2\,Ca(OH)_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Azotniak techn.	1000 g	Kolba kulista	4 l
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

1000 g techn. azotniaku ogrzewa się w kolbie kulistej poj. 4 l z 2 l wody do temp. 45°, po czym oddziela się roztwór od osadu (*A*) na lejku sitowym. Przesącz pozostawia się na kilka godzin. Cyjanoguanidyna wykrystalizowuje w postaci bezbarwnych igieł, które odsącza się. Ług pokrystaliczny łączy się z osadem (*A*) i ogrzewa ponownie do temp. 45°, odsącza, pozostawia do krystalizacji itd. Operację tę powtarza się wielokrotnie aż do chwili, gdy z kolejnego przesączu po 12 godz. nie wypadną kryształy cyjanoguanidyny. Przesącz zagęszcza się wtedy na łaźni wodnej w celu wydobycia reszty produktu.

Wydajność: 92—98 g (29—31% wyd. teor. w stosunku (*1*) do cyjanoamidu wapniowego).

Otrzymany produkt jest bardzo czysty.

Bezbarwne igły lub płytki o *tt.* 207° słabo rozpuszczalne w wodzie

i alkoholu, prawie nierozpuszczalne w benzenie i eterze. Cyjanoguanidyna hydrolizuje z wydzieleniem amoniaku.

Uwagi

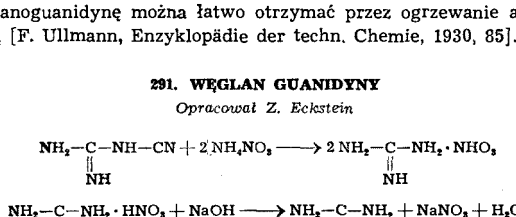
1. Zakłada się, że użyty azotniak zawiera 60% czystego cyjanamidu wapniowego, tj. 600 g (7,5 mola).

Metody otrzymywania

Cyjanoguanidynę można łatwo otrzymać przez ogrzewanie azotniaku z wodą [F. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, 1930, 85].

291. WĘGLAN GUANIDYNY

Opracował Z. Eckstein



Odczynniki

Dwucyjanodwuamid (patrz 290)	115 g
Azotan amonowy	242 g
Wodorotlenek sodowy w płatkach	95,6 g
Alkohol metylowy	750 ml
Dwutlenek węgla z butli	

Aparatura

Kolby kuliste	2 1 i 1 l
Kolba ssawkowa	2 l
Zlewka	2 l
Chłodnica zwrotna	
Lejek szklany ⌀ 12 cm	
Lejek sitowy ⌀ 15 cm	
Moździerz ⌀ 15 cm	
Płaszcz do ogrzewania lejka	
Łaźnia olejowa	

A. Azotan guanidyny

W moździerzu porcelanowym rozciera się starannie 115 g dwucyjanodwuamidu z 242 g (ok. 3,0 mola) suchego azotanu amonowego (*1*) i wsypuje się do kolby kulistej poj. 1 l. Kolbę wstawia się do łaźni olejowej ogrzanej do temp. 110°, następnie w ciągu 30 minut podnosi się temperaturę łaźni do 160°. W tej temperaturze ogrzewa się zawartość kolby w ciągu 3 godz. (*2*). Po oziębieniu do temp. 90° stop wyługowuje się za pomocą 1 l wrzącej wody (*3*) i wodny roztwór szybko sączy przez sączek fałdowany na ogrzewanym lejku (*4*). Po ochłodzeniu z przesączu krystalizuje azotan guanidyny. Po odsączeniu kryształów przesącz zagęszcza się do ponownej krystalizacji (*5*). Suchego azotanu guanidyny otrzymuje się

308—320 g (90—95% wyd. teor.). Produkt dobrze wysuszony używa się w następnym stadium reakcji.

B. Węglan guanidyny

W kolbie kulistej poj. 2 l rozpuszcza się na ciepło 95,6 g wodorotlenku sodowego w 750 ml alkoholu metylowego. Do otrzymanego roztworu wsypuje się 300 g dobrze sproszkowanego, suchego azotanu guanidyny. Po założeniu chłodnicy zwrotnej mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 60°; w czasie ogrzewania należy wstrząsać zawartość kolby (6). Po ochłodzeniu osad odsącza się na lejku sitowym. Przesącz, który powinien być klarowny, wysyca się w tej samej kolbie ssawkowej dwutlenkiem węgla (7). Powstały obfity osad węglanu guanidyny odsącza się i suszy. Przez dalsze wysycanie przesączu dwutlenkiem węgla sprawdza się, czy cała guanidyna została związana.

Wydajność (8): ok. 200—210 g węglanu guanidyny (prawie 100% wyd. teor.)

Uwagi

1. Substraty należy zmieszać dokładnie a następnie porcjami rozcierać w moździerzu i wsypywać do kolby reakcyjnej.

2. Mieszanina reakcyjna początkowo topi się z wydzieleniem gazu (amoniak), a następnie zestala się; tworzy się twarda, krystaliczna masa.

3. Stop należy rozpuszczać w sposób podany, gdyż po całkowitym ochłodzeniu trudno ługuje się on wodą. Ogrzewanie stopu z wodą na palniku powoduje zawsze pęknięcie kolby.

4. Na sączku zostaje substancja nierozpuszczalna w wodzie. Są to tworzące się w nieznacznej ilości produkty uboczne (amelidy i ameliny).

5. Ostatnie rzuty kryształów są zanieczyszczone w ilości 3—5% azotanem amonowym.

6. Można zaobserwować wyraźną zmianę wyglądu osadu wskutek powstania azotanu sodowego.

7. Dwutlenek węgla należy doprowadzać możliwie szeroką rurką w celu uniknięcia zatkania jej przez powstający węglan guanidyny. Z tego powodu nie należy przesączu wysycać w płuczkach. Niekiedy osad węglanu guanidyny tworzy się dopiero po dłuższym wysycaniu i czasem trzeba dodać 5—10 ml wody do alkoholowego roztworu guanidyny.

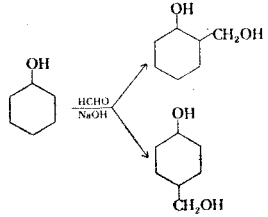
8. Produkt zawiera ślady jonów NO_3^-. Można go przekrystalizować z wody, co jest połączone z bardzo dużymi stratami, gdyż węglan guanidyny bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie (należy strącać go dużym nadmiarem alkoholu). Czysty produkt ma *tt.* 197°.

Metody otrzymywania

Metoda powyższa jest oparta na pracy T. L. Davisa, H. W. Underwooda [J. Am. Chem. Soc. **44**, 2603 (1922)]. Węglan guanidyny otrzymuje się również przez rozkład wodą produktu nitrowania dwucyjanodwuamidu [J. Thiele, E. Uhlfelder, Ann. **303**, 109 (1898)].

292. ALKOHOL o- i p-HYDROKSYBENZYLOWY

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz 153 i 162)	32 g	Kolba kulista	400 ml
Wodorotlenek sodowy roztwór 10-proc.	160 ml	Kolba stożkowa	200 ml
Aldehyd mrówkowy 10 g formaliny)	(ok. 27 g	Kolba destylacyjna	750 ml
Kwas octowy 10-proc.	(50 ml) 50 g	Rozdzielacz	500 ml
Eter etylowy	(120 ml) 85 g	Chłodnica Liebiga	
Benzen		Chłodnica zwrotna	
Eter naftowy		Lejek sitowy	
Siarczan sodowy bezw.	5 g	Kolba ssawkowa	
		Łaźnia wodna	
		Zestaw do destylacji z parą wodną	

W kolbie kulistej poj. 400 ml rozpuszcza się 32 g (ok. 0,3 mola) fenolu w 160 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Do roztworu tego dodaje się 10 g (ok. 0,3 mola) aldehydu mrówkowego (*1*) w postaci handlowej formaliny w ilości obliczonej (ok. 27 g). Mieszaninę pozostawia się w spokoju co najmniej na 24 godz. (*2*), po czym zobojętnia się ją wobec lakmusu ok. 50 ml 10-proc. roztworu kwasu octowego. Roztwór ekstrahuje się 3-krotnie eterem, używając za każdym razem po 20 ml rozpuszczalnika. Wyciąg zawiera alkohole hydroksybenzylowe oraz niezmieniony fenol. Eter odpędza się z łaźni wodnej, a pozostałość destyluje z parą wodną aż do zaniku reakcji na fenol (fioletowe zabarwienie z 3-proc. roztworem $FeCl_3$). Pozostałość ekstrahuje się 3-krotnie używając po 20 ml rozpuszczalnika. Wyciąg suszy się bezw. siarczanem sodowym, sączy i oddestylowuje eter. Pozostaje żółtawa ciecz, którą zlewa się do kolby stoż-

kowej i oziębia. Mieszanina alkoholu o- i p-hydroksybenzylowego zestala się. W celu ich rozdzielenia ekstrahuje się mieszaninę benzenem w temp. 50° na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Benzen rozpuszcza alkohol o-hydroksybenzylowy. Nie rozpuszczony alkohol p-hydroksybenzylowy odsącza się na lejku sitowym i przekrystalizowuje z eteru naftowego. Z przesączu odparowuje się benzen; krystalizuje alkohol o-hydroksybenzylowy.

Wydajność łączna ok. 30—35 g (ok. 72—85% wyd. teor. w stosunku do aldehydu mrówkowego).

Alkohol o-hydroksybenzylowy (saligenina) tworzy bezbarwne tabliczki (z wody) o *tt.* 87°. Łatwo sublimuje, rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze, mało rozpuszcza się w zimnym ,a łatwo rozpuszcza się w gorącym benzenie; ogrzany do temperatury powyżej 100° przechodzi w żółtawą przezroczystą żywicę.

Alkohol p-hydroksybenzylowy tworzy bezbarwne igły o *tt.* 125,5°. Łatwo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze, trudno rozpuszcza się w benzenie i chloroformie.

Uwagi

1. Aldehyd mrówkowy można oznaczyć w sposób następujący: roztwór aldehydu zadaje się chlorowodorkiem hydroksyloaminy. Wówczas stosownie do równania: $HCHO + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow CH_2{=}NOH + H_2O +$ $+ HCl$, wydziela się kwas solny, który oznacza się przez miareczkowanie roztworem NaOH w obecności błękitu bromotymolowego. Do 1 ml próbki dodaje się 20 ml alkoholu i 3 krople 3-proc. błękitu bromotymolowego, roztwór zobojętnia się (kwasem lub ługiem!). Następnie dodaje się 7 ml 10-proc. wodnego roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy, wstrząsa i pozostawia na 10 min. W końcu odmiareczkowuje się kwas 0,3 n NaOH. Należy wykonać ślepą próbę z użytymi odczynnikami.

2. Mieszanina powinna być właściwie pozostawiona w spokoju tak długo, aż stężenie wolnego aldehydu mrówkowego przestanie się zmieniać.

Metody otrzymywania

Alkohol o- i p-hydroksybenzylowy otrzymuje się przez kondensację fenolu z formaliną w środowisku alkalicznym w zwykłej temperaturze [Manasse, Ber. **27**, 2411 (1894); Liederer, J. prakt. Chem. [2] **50**, 225 (1894), Baeyer, pat. niem. 85588, Frdl. **4**, 95], z fenolu i chlorku metylenu [Greene, A. Chem. J. **2**, 19 (1880)], lub przez redukcję aldehydu salicylowego [Reinecke, Beilstein, Ann. **128**, 179 (1863)], oraz z węglanu 2-chlorometylofenylowego, wody i węglanu wapniowego [Raschig, pat. niem. 233, 631; Chem. Zentr. **1911**, I, 1388].

293. p-ETOKSYFENYLOMOCZNIK
(dulcyna, sukrol)

Opracował J. Ciechanowski

Metoda a z p-fenetydyny

$$p\text{-}C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow p\text{-}C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + NH_4NO_2$$

Odczynniki		Aparatura	
p-Fenetydyna	10 g	Zlewka	100 ml
Mocznik	10 g	Parownica	100 ml
Kwas azotowy $d = 1{,}4$ (11,5 ml)	16 g	Kolba kulista	100 ml
Węgiel aktywny		Chłodnica zwrotna	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia wodna	

A. Azotan mocznika

W zlewce poj. 100 ml rozpuszcza się 10 g mocznika w 12 ml wody i zadaje stęż. kwasem azotowym ($d = 1{,}4$) tak długo, aż powstający osad przestanie się wytrącać. Wydzielony trudno rozpuszczalny azotan mocznika sączy się na lejku z dnem porowatym i suszy na parownicy na łaźni wodnej.

Wydajność: ok. 20 g (ok. 97—98% wyd. teor.).

B. p-Etoksyfenylomocznik

W kolbie kulistej poj. 100 ml ogrzewa się w ciągu 3 godz. pod chłodnicą zwrotną do słabego wrzenia mieszaninę 10 g (ok. 0,07 mola) świeżo przedestylowanej p-fenetydyny, 20 g (ok. 0,16 mola) azotanu mocznika (*1*) i 50 ml wody. Po oziębieniu masy reakcyjnej wydziela się dulcyna, którą odsącza się na lejku sitowym. Przesącz przelewa się z powrotem do kolby i ogrzewa przez dalsze 2 godz. pod chłodnicą zwrotną. Wydziela się nowa porcja dulcyny, którą znów odsącza się Obydwie porcje łączy się i przekrystalizowuje z wrzącej wody (*2*). W razie potrzeby produkt odbarwia się przez gotowanie z węglem aktywnym.

Wydajność: ok. 10 g (ok. 77% wyd. teor.).

Uwagi

1. Używa się dużego nadmiaru mocznika w celu zapobieżenia powstawaniu p,p′-dwufenetylomocznika.

2. Do krystalizacji dulcyny można również użyć 65-proc. alkoholu etylowego, octanu etylu albo octanu amylu.

294. p-ETOKSYFENYLOMOCZNIK

Opracował J. Ciechanowski

Metoda b z fenacetyny

$$p\text{-}C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCH_3 \xrightarrow{HCl,H_2O} p\text{-}C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot HCl + CH_3COOH$$

$$p\text{-}C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot HCl + NH_2\cdot CO\cdot NH_2 \longrightarrow p\text{-}C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + NH_4Cl$$

Odczynniki		Aparatura	
Fenacetyna	50 g	2 kolby kuliste	250 ml i 400 ml
Kwas solny stęż.	(21 ml) 25 g	Chłodnica zwrotna	
Podsiarczyn sodowy	0,5 g	Zlewka	250 ml
Mocznik	45 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Nóż nierdzewny	
		Łaźnia wodna	

A. Chlorowodorek p-fenetydyny

W kolbie kulistej poj. 250 ml zalewa się 50 g (ok. 0,3 mola) fenacetyny (*1*) 21 ml stęż. kwasu solnego rozcieńczonego 75 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu 2 godz. Gorącą zawartość kolby wylewa się do zlewki poj. 250 ml, zawierającej 0,5 g podsiarczynu sodowego $Na_2S_2O_4$ (*2*) i pozostawia w spokoju aż do zupełnego ostygnięcia. Powstałą twardą masę krystaliczną chlorowodorku p-fenetydyny rozdrabnia się nierdzewnym nożem i odsącza na lejku sitowym. Przesącz odparowuje się pod wyciągiem na parownicy z łaźnią wodnej i otrzymane kryształy cholorowodorku p-fenetydyny dołącza do głównej masy produktu.

Wydajność: ok. 48 g (ok. 99% wyd. teor.).

B. p-Etoksyfenylomocznik

W kolbie kulistej poj. 400 ml rozpuszcza się 48 g (ok. 0,28 mola) chlorowodorku p-fenetydyny w 300 ml gorącej wody, dodaje 45 g (ok. 0,75 mola) mocznika (*3*) i ogrzewa mieszaninę na siatce pod chłodnicą zwrotną.

Gdyby ciecz zabarwiała się na różowo dodaje się szczyptę podsiarczynu. Po doprowadzeniu zawartości kolby do wrzenia, zaczyna się wydzielać p-etoksyfenylomocznik. Po 1 godz. ogrzewania wydzieli się już tyle osadu, że roztwór zaczyna się przegrzewać i wreszcie zawartość kolby zestala się. Wtedy przenosi się kolbę na łaźnię wodną, gdzie ogrzewa się ją jeszcze w ciągu 4 godz., mieszając jej zawartość co pewien czas i w razie potrzeby dodając bardzo niewiele podsiarczynu. Po ostygnięciu zawartości kolby odsącza się dulcynę na lejku sitowym i przemywa ją 3-krotnie używając za każdym razem ok. 200 ml wody. W końcu suszy się produkt w suszarce. Przesącz zawierający chlorowodorek p-fenety-

dyny można użyć bądź do hydrolizy następnej porcji fenacetyny, bądź też można wytrącić z niego wolną p-fenetydynę przez zadanie bezw. węglanem sodowym i oddzielenie w rozdzielaczu powstałego oleju.

Wydajność: ok. 42 g (ok. 84% wyd. teor.).

Produkt tworzy bezbarwne kryształki o tt. 173—174°, rozpuszcza się w 800 cz. wody o temp. 15° i w 50 cz. wody o temp. 100° oraz w 25 cz. 90-proc. alkoholu. Trudno rozpuszcza się w eterze, benzenie i chloroformie.

Uwagi

1. Jako materiału wyjściowego użyto fenacetyny, gdyż jest ona łatwiej dostępna od p-fenetydyny.

2. Podsiarczyn sodowy przeciwdziała utlenianiu się p-fenetydyny i powstawaniu produktów zabarwionych na różowo lub czerwono.

3. Używa się dużego nadmiaru mocznika w celu zapobieżenia tworzeniu się dwu-p-fenetylomocznika $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, który nie ma słodkiego smaku.

Metody otrzymywania

p-Etoksyfenylomocznik można otrzymać przez działanie azotanu mocznika na p-fenetydynę [J. Riedel, pat. niem. 76596, Frdl. **4**, 1268], przez działanie mocznika na chlorowodorek p-fenetydyny [J. Riedel, pat. niem. 76596. Frdl. **4**, 1268; lub przez działanie cyjanianu potasowego na chlorowodorek p-fenetydyny [Berlinerblau, J. prakt. Chem. [2] **30**, 103 (1884)] oraz przez działanie fosgenu i amoniaku na fenetydynę [J. Berlinerblau, Sosnowiec, pat. niem. 63485. Frdl. **3**, 906].

295. p-ETOKSYFENYLOMOCZNIK
(dulcyna)

Opracował T. I. Rabek

Metoda e z p-fenetydyny i cyjanianu potasu

$$2NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KCNO + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$p\text{-}C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCl \longrightarrow p\text{-}C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$$

$$p\text{-}C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl + KCNO \longrightarrow p\text{-}C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + KCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Mocznik	57 g	Moździerz metalowy (żelazny)	
Węglan potasowy bezw.	50 g	Parownica porcelanowa ∅ 20—25	cm
p-Fenetydyna techn.	80 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Kwas solny (nie zawierający Fe) 10,5-proc.	167 ml	Zlewka grubościenna	1 l
Węgiel aktywny	5 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

A. Cyjanian potasowy

W moździerzu metalowym uciera się możliwie dokładnie na proszek 50 g (0,36 mola) suchego bezw. węglanu potasowego, po czym dodaje 57 g (0,95 mola) mocznika i miesza dokładnie. Suchą drobno sproszkowaną mieszaninę przesypuje się do parownicy porcelanowej, którą ogrzewa się palnikiem (pod wyciągiem). Ogrzewanie należy regulować i stopniowo zwiększać płomień. Przy dostatecznie silnym ogrzewaniu z mieszaniny zaczynają się wydzielać gazy. Masę pozostającą w dalszym ciągu w postaci proszku od czasu do czasu należy przygnieść łopatką metalową lub porcelanową. Mieszania proszku trzeba unikać, gdyż powoduje to pylenie i straty. Masa zaczyna się topić, następnie zastala się, aby wreszcie z wydzieleniem dużej ilości gazów (NH_3, CO_2, H_2O) stopić się na przezroczystą ciecz. Po zaprzestaniu wydzielania się pęcherzyków gazów należy zbadać, czy reakcja przebiegła do końca i sprawdzić na obecność węglanu potasowego (*1*). Gdyby stop zawierał jeszcze K_2CO_3, można dodać około 1 g mocznika i po pewnym czasie powtórzyć badanie analityczne. Należy unikać zbyt długotrwałego ogrzewania (*2*). Gorący ciekły stop wlewa się do moździerza i natychmiast po zestaleniu rozciera go na proszek (*3*).

Wydajność surowego cyjanianu potasowego 53 g (90% wyd. teor.).

Surowy cyjanian potasowy (po jakościowym stwierdzeniu czystości (*1*) nadaje się do otrzymywania jednopodstawionych pochodnych mocznika. Analiza produktu wykazuje zawartość co najmniej 97—98% KCNO.

B. Chlorowodorek p-fenetydyny

Techniczną p-fenetydynę bezpośrednio przed użyciem poddaje się destylacji pod ciśnieniem zwykłym, zbierając frakcję wrzącą w granicach temp. 250—260°. Lepiej destylować pod ciśnieniem zmniejszonym zbierając oddzielnie frakcję wrzącą w granicach 7—10°. Ważne jest aby do dalszego przerobu używać produktu prawie całkowicie bezbarwnego (*4*).

68,5 g (0,5 mola) świeżo przedestylowanej p-fenetydyny rozpuszcza się w 167 ml 10,5-proc. kwasu solnego chłodząc naczynie wodą. Roztwór chlorowodorku p-fenetydyny powinien być obojętny (wobec papierka kongo) i prawie bezbarwny. W razie różowego zabarwienia roztworu należy go odbarwić przez kilkuminutowe gotowanie z 5 g węgla aktywnego i przesączenie cieczy na gorąco. Jeśli jednorazowe odbarwienie nie daje wyników, należy je powtórzyć (5) aż do otrzymania cieczy bezbarwnej lub bardzo słabo zabarwionej na kolor żółty.

Tak otrzymany roztwór przerabia się natychmiast dalej na p-etoksyfenylomocznik.

C. p-Etoksyfenylomocznik

45 g (0,55 mola) surowego cyjanianu potasowego rozpuszcza się w 70 ml wody ogrzanej do temp. 40° (6). Natychmiast po rozpuszczeniu przesącza się roztwór na ciepło i od razu wlewa, silnie mieszając do przygotowanego uprzednio bezbarwnego roztworu chlorowodorku p-fenetydyny. Po upływie kilku minut wypada biały krystaliczny osad p-etoksyfenylomocznika. Ciecz miesza się jeszcze w ciągu 30 min., po czym zakwasza kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo i ogrzewa do wrzenia w ciągu 30 min. Po ostudzeniu sączy się osad na lejku sitowym i dokładnie przemywa ciepłą wodą (30—40°) aż do zaniku w przesączu reakcji na jony Cl^-. Na wszelki wypadek należy zbadać przesącz na obecność jonów CNO^-, CN^- i NH_4^+, których nie powinno być zupełnie (7). W przeciwnym razie powinno przemywać się dalej.

Przemyty produkt jest drobno krystaliczny i bezbarwny; suszy się w temp. 105°. Nie ma potrzeby dalszego jego czyszczenia pod warunkiem, że użyty roztwór chlorowodorku p-fenetydyny był zupełnie bezbarwny.

Wydajność: 90 g (100% wyd. teor.). *Tt.* 173—174°.

W celu otrzymania p-etoksyfenylomocznika w postaci dużych kryształów otrzymany produkt można przekrystalizować z estrów, w których rozpuszcza się on bardzo dobrze na gorąco. Jako rozpuszczalniki wypróbowano octan etylowy, octan butylowy itp. Krystalizacja połączona jest jednak z dużymi stratami materiału i nie polepsza czystości produktu. Szczególnie trudne jest usunięcie resztek rozpuszczalnika, tak aby p-etoksyfenylomocznik nie posiadał jego zapachu.

Uwagi

1. Próba z solami barowymi na obecność jonów CO_3^{--}.

2. Zbyt długotrwałe ogrzewanie stopionego cyjanianu potasowego powoduje jego rozkład i powstawanie węglanu potasowego.

3. Gorący cyjanian potasowy proszkuje się o wiele łatwiej niż zimny, który tworzy niezwykle twarde bryły.

4. Stosunkowo wysoka temperatura wrzenia p-fenetydyny pod ciśnieniem zwykłym prawie nieuchronnie prowadzi do otrzymania destylatu zabarwionego. Zabarwienie daje się z trudem usunąć za pomocą węgla aktywnego i przechodzi całkowicie do produktu. Odbarwienie p-etoksyfenylomocznika za pomocą węgla aktywnego jest trudne z powodu małej rozpuszczalności związku.

5. Bardzo czysty i całkowicie bezbarwny roztwór chlorowodorku p-fenetydyny można otrzymać przez hydrolizę fenacetyny obliczoną ilością 15-proc. czystego kwasu solnego i gotowanie w ciągu 0,5 godz. pod chłodnicą zwrotną, a następnie przez oddestylowanie wytworzonego kwasu octowego.

Jest ważne, aby chlorowodorek p-fenetydyny używany do reakcji karbamidowej nie był kwaśny, tj. aby nie zawierał nadmiaru wolnego kwasu solnego, gdyż rozkłada on cyjanian. Preparat zanieczyszczony wolną aminą zabarwia się na powietrzu na kolor różowy i jest szkodliwy dla zdrowia.

6. Dłuższe ogrzewanie wodnego roztworu cyjanianu potasowego lub ogrzewanie do temperatury powyżej 50° powoduje jego hydrolizę.

Surowy cyjanian pozostawia zazwyczaj po rozpuszczeniu niewielkie ilości ciemnego osadu. Ciecz sączy się dość trudno.

7. Chcąc wykryć obecność jonów NH_4^+ lub mocznika do roztworu składającego się z ok. 0,1 g cyjanianu rozpuszczonego w 2 ml wody destylowanej dodaje się kilka kropel 0,2n $HgCl_2$, po czym ciecz lekko alkalizuje się kilku kroplami 2n NaOH. Powstawanie białego osadu świadczy o obecności jonu NH_4^+ lub mocznika. W razie nieobecności tych zanieczyszczeń powstaje czystożółty osad HgO.

Jony CNO^- z roztworami soli kobaltowych tworzą ciemnoniebieskie zabarwienie.

Obecność jonów CN^- wykrywa się za pomocą próby na powstawanie błękitu pruskiego.

Metody otrzymywania

Opisana powyżej metoda otrzymywania cyjanianu potasowego podana jest przez A. Scattergooda w Inorg. Synth. II. 86.

296. PIROKATECHINA

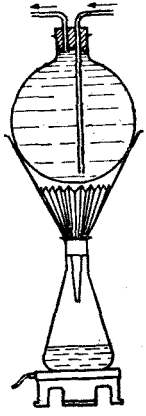
Opracował J. Ciechanowski

$$o\text{-NaO} \cdot C_6H_4 \cdot CHO \xrightarrow{H_2O_2} o\text{-HO} \cdot C_6H_4 \cdot OH + HCOONa$$

Odczynniki			Aparatura	
Aldehyd salicylowy ch. cz.		24 g	Zlewka	800 ml
Wodorotlenek sodowy	1n	200 ml	Kolba destylacyjna	1 l
Woda utleniona 3-proc.		284 g	Kolba kulista	500 ml
Kwas octowy			Zestaw do destylacji	
Toluen	*(100 ml)*	87 g	pod zmniejszonym ciśnieniem	
			Moździerz porcelanowy	
			Kolba stożkowa	250—300 ml
			Lejek ∅ 12 cm	
			Kolba kulista	250 ml
			Łaźnia wodna	
			Płytka elektryczna	

Do zlewki poj. 800 ml wlewa się 200 ml (0,2 mola) 1n roztworu NaOH i rozpuszcza w nim, w temperaturze pokojowej, 24 g (0,2 mola) czystego

aldehydu salicylowego (*1*). Do roztworu dodaje się 284 g (0,24 mola) 3-proc. wody utlenionej. Ciecz trochę ciemnieje i temperatura jej podnosi się do 45—50°. Mieszaninę pozostawia się w spokoju na przeciąg 15—20 godz., po czym w celu zobojętnienia niewielkiego nadmiaru roztworu NaOH dodaje się kilka kropli kwasu octowego, przelewa ciecz do kolby destylacyjnej i odparowuje do sucha na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem (*2*). Stałą pozostałość wyskrobuje się z kolby za pomocą długiej łopatki metalowej, dokładnie proszkuje i ogrzewa prawie do wrzenia ze 100 ml toluenu, który był użyty poprzednio do starannego wymycia kolby destylacyjnej. Mieszaninę sączy się przez fałdowany sączek aparatu ekstrakcyjnego (rys. 183) i ekstrahuje wrzącym toluenem w ciągu 5 godz.



Rys. 183

Aparat ekstrakcyjny składa się z kolby stożkowej poj. 250—300 ml, zamkniętej korkiem, w którym tkwi lejek ⌀ 12 cm. W lejku tym umieszczony jest sączek fałdowany, sięgający do ok. połowy wysokości lejka. Lejek zamknięty jest od góry kolbą kulistą (zastępującą chłodnicę) poj. 500 ml, przez którą przepuszcza się strumień zimnej wody. Kolbę stożkową ogrzewa się za pomocą osłoniętego grzejnika elektrycznego. Po upływie 5 godz. i po ostygnięciu zawartości kolby dekantuje się toluen sponad wydzielonej pirokatechiny. Pozostałość na sączku starannie proszkuje się i ponownie ekstrahuje, analogicznie jak poprzednio, toluenem otrzymanym z dekantacji. Połączone produkty obu ekstrakcji stanowią blaszki o *tt.* 104° o brunatnym zabarwieniu. Są one dostatecznie czyste do wielu celów. Przez oddestylowanie większej części toluenu z ługu pokrystalicznego można otrzymać drugi rzut produktu. W celu otrzymania substancji bezbarwnej należy poddać otrzymaną pirokatechinę destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (*tw.* $119—121°_{10}$, $113—115°_{8}$) i przekrystalizować z pięciokrotnej ilości toluenu. Czysta pirokatechina topi się w temp. 104—105° (*3*).

Wydajność: I rzutu — ok. 15 g, II rzutu — ok. 5 g, produktu oczyszczonego — ok. 15—16 g. (69—73% wyd. teor.).

Produkt występuje w postaci bezbarwnych blaszek o *tt.* 105° i *tw.* 240°, jest on mało rozpuszczalny w wodzie, dobrze rozpuszczalny w alkoholu.

Uwagi

1. Przy użyciu technicznego aldehydu salicylowego wydajność pirokatechiny bardzo spada (do 50% lub jeszcze bardziej). W celu oczyszcze-

nia aldehydu salicylowego przez połączenie z kwaśnym siarczynem sodowym, należy wlać aldehyd do butelki, dodać podwójną objętość 40-proc. roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, dobrze zakorkować zwykłym korkiem i silnie wstrząsać. Wypada krystaliczna masa podwójnego połączenia siarczynowego aldehydu. Butelkę pozostawia się na 0,5 godz. w spokoju, następnie odsącza kryształy na lejku sitowym, wyciska, przemywa kilkakrotnie alkoholem i wreszcie eterem. Otrzymuje się blaszki o połysku perłowym. Kryształki przenosi się następnie do kolby kulistej, zadaje rozc. kwasem siarkowym i ogrzewa lekko na łaźni wodnej pod chłodnicą powietrzną.

Po oziębieniu mieszaniny ekstrahuje się aldehyd salicylowy eterem, suszy wyciąg eterowy wyprażonym siarczanem sodowym, odparowuje eter i destyluje pozostały aldehyd salicylowy zbierając frakcję wrzącą w temp. 196—197°.

2. Zalecone tu odparowanie roztworu poreakcyjnego pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu kolby destylacyjnej jest łatwe do wykonania, gdyż nie wymaga specjalnej aparatury. Natomiast wydobycie suchej pozostałości z kolby za pomocą łopatki metalowej jest niewygodne i grozi zbiciem kolby. Lepiej jest odparowywać roztwór w przyrządzie kloszowym, składającym się z naczynia porcelanowego i klosza szklanego.

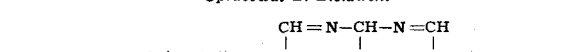
3. Opisana tu metoda otrzymywania pirokatechiny może być zastosowana prawie do wszystkich hydroksyaldehydów posiadających grupy hydroksylową i karbonylową w położeniu orto lub para.

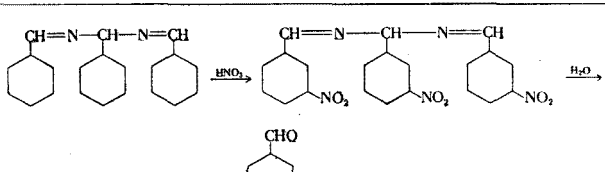
Metody otrzymywania

Pirokatechinę otrzymuje się przez utlenienie aldehydu salicylowego za pomocą nadtlenku wodoru [Dakin, Am. Chem. J. **42**, 477 (1909)] lub przez utlenienie fenolu [Martinon, Bull. soc. chim. [2] **43**, 157 (1885); Magidson, Porozovska, Seligsohn, Trans. Sci. Chem. Pharm. Inst. Moskwa **6**, 23 (1923); Chem. Abstr. **22**, 3884 (1928)]; albo przez odmetylowanie gwajakolu chlorkiem glinowym [Hartmann, Gattermann, Ber. **25**, 3532 (1892); Baeyer, pat. niem. 70718; Frdl. **3**, 52 (1890—1894)] oraz przez hydrolizę o-chlorowcowanych fenolów [Lautemann, Ann. **120**, 315 (1861); Baeyer, pat. niem. 249939, Frdl. **10**, 1330 (1910—1912); Boehringer, pat. niem. 269544, Frdl. **11**, 190 (1912—1914); Fittig i Mager, Ber. **8**, 363 (1875)]; jak również przez stapianie z alkaliami związków sulfonowych [Kekulé, Z. f. Chem. **1867**, 643].

297. ALDEHYD m-NITROBENZOESOWY

Opracował B. Bielawski





Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy (patrz 216)	53 g	Kolba z trzema szyjami	500 ml
Amoniak, roztwór 25-proc.	90 ml	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Kwas siarkowy 100-proc.	210 g	Wkraplacz	150 ml
Kwas siarkowy (d=1,84)	68 ml	Kolba ssawkowa	500 ml
Kwas azotowy (d=1,42)	40 ml	Lejek sitowy	
Lód	2—3 kg	Zlewka	800 ml

A. Hydrobenzamid
(1,3,5-trójfenylo-2,4-diaza-pentadien-1,4)

Do kolby zaopatrzonej w termometr i mieszadło wlewa się 53 g (0,5 mola) aldehydu benzeosowego, 160 ml wody i 50 g lodu. Szybko mieszając zawartość chłodzi się do temp. 0° i wlewa jednorazowo 90 ml (1,2 mola) roztworu amoniaku. Temperatura podnosi się samorzutnie do 10°. Następnie ogrzewa się stopniowo do temp. 40° na łaźni wodnej i utrzymując tę temperaturę miesza przez 12 godz. Już po 2 godz. zaczyna wypadać biały osad. Po upływie 12 godz. mieszaninę oziębia się do temperatury pokojowej i odsącza. Osad przemywa się na sączku kilkakrotnie wodą. Suszy się w temp. 40° w suszarce z wentylatorem lub na powietrzu (*1*). Otrzymany produkt tworzy białe, drobne kryształy topiące się w temp. 101—103°.

Wydajność: 45—47 g (90—94,5% wyd. teor.).

Związek ten o czystości ponad 95% można używać bez dalszego oczyszczania do przeróbki na aldehyd m-nitrobenzoesowy (*2*).

B. Aldehyd m-nitrobenzoesowy

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr, zawierającej 210 g (2,1 mola) 100-proc. kwasu siarkowego wsypuje się małymi porcjami w ciągu 3 godz. 46 g (0,15 mola) suchego hydrobenzamidu (*3*). Przy szybkich obrotach mieszadła hydrobenzamid rozpuszcza się tworząc oleistą, brunatną ciecz. Temperaturę należy utrzymywać w granicach 10—15°. Mieszaninę chłodzi się następnie z zewnątrz do temp. 0° i rozpoczyna wkraplanie mieszaniny nitrującej sporządzonej z 40 ml HNO_3 (d = 1,42) i 68 ml H_2SO_4 (d = 1,84). Wkraplanie należy prowadzić bar-

dzo powoli utrzymując temperaturę poniżej 5° (4). Trwa ono ok. 3 godz. Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby miesza się jeszcze przez 2 godz. w tej samej temperaturze, a następnie wylewa do 350 ml wody ze 100 g lodu. Następuje wtedy hydroliza trójnitrohydrobenzamidu na aldehyd m-nitrobenzoesowy i amoniak. Wytrącony żółty, drobnokrystaliczny osad odsącza się. Następnie rozciera się go starannie z 200 ml zimnej wody i ponownie odsącza. Operację powtarza się i w końcu przemywa osad na sączku wodą. Po wysuszeniu w temp. 40° otrzymuje się jasnożółty produkt o *tt.* 51—53°, który krystalizuje się z benzenu lub rozcieńczonego alkoholu. Czysty aldehyd m-nitrobenzoesowy topi się w temp. 58°.

Wydajność: 55—58 g (80—85% wyd. teor.).

Uwagi

1. Hydrobenzamid nie może być suszony w wyższej temperaturze ani też bez dostępu powietrza, gdyż przechodzi w substancję podobną do żywicy; z której nie daje się zregenerować.

2. Podczas bezpośredniego nitrowania aldehydu benzoesowego powstają częściowo izomery, głównie orto oraz produkty utlenienia. Zabezpieczenie grupy aldehydowej (w danym przykładzie — za pomocą amoniaku) powstrzymuje obydwa procesy uboczne.

3. W razie obecności wilgoci hydrobenzamid ulega rozkładowi na aldehyd benzoesowy i amoniak.

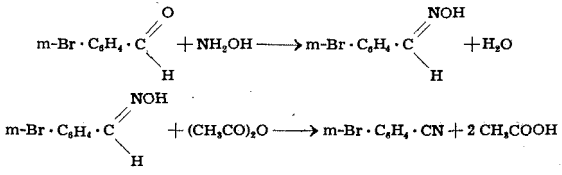
4. Powyżej temp. 5° może powstawać izomer orto.

Metody otrzymywania

Aldehyd m-nitrobenzoesowy obok jego izomerów otrzymuje się przez nitrowanie aldehydu benzoesowego mieszaniną nitrującą [Widman, Ber. **13,** 678 (1880); Brady, Harris, J. Chem. Soc. **123,** 484 (1923)] lub azotanem potasu [Friedländer, Henriques, Ber. **14,** 2802 (1881)]. Czysty aldehyd powstaje przez elektrolityczne utlenianie m-nitrotoluenu [Pierron, Bull. soc. chim. [3] **25,** 853 (1901)] lub przez nitrowanie hydrobenzamidu i jego hydrolizę [Höchst, BIOS nr 11, 53 (1945)].

298. m-BROMOBENZONITRYL

Opracował J. Woliński



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd m-bromobenzoesowy	31,8 g	2 kolby kuliste	500 ml
Chlorowodorek hydroksyloaminy (patrz 353)	14 g	Chłodnica zwrotna Chłodnica Liebiga	
Octan sodowy kryst.	50 g	2 rozdzielacze	1 l i 250 ml
Alkohol etylowy	100 ml	Lejek sitowy	
Bezwodnik octowy	150 g	Kolba ssawkowa	1 l
Benzen	100 ml	Kolba destylacyjna	50 ml
Amoniak, roztwór 25-proc.		Kolby stożkowe	

W kolbie kulistej poj. 500 ml rozpuszcza się 31,8 g (0,17 mola) aldehydu m-bromobenzoesowego, 14 g (0,2 mola) chlorowodorku hydroksyloaminy, 50 g kryst. octanu sodowego w mieszaninie 150 ml wody i 100 ml alkoholu etylowego, następnie roztwór ogrzewa się do wrzenia w ciągu 10 godz. Po zakończonej reakcji oddestylowuje się alkohol, wydzielony po ostygnięciu roztworu gęsty olej oddziela się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 4 godz. ze 150 g (1,5 mola) bezwodnika octowego.

Produkt reakcji wylewa się do 500 ml ciepłej wody i zobojętnia 25-proc. roztworem amoniaku. Wydzielony osad odsącza się, przesącz ekstrahuje 100 ml benzenu. Wyciąg benzenowy łączy się z osadem, benzen oddestylowuje bez suszenia a pozostałość destyluje się zbierając frakcję wrzącą w granicach 226—227°.

Nitryl topi się w temp. 36—37°; jest lotny z parą wodną.

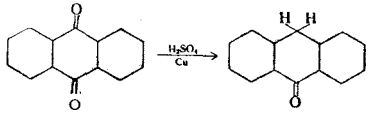
Wydajność: 19—20,2 g (57,9—64,3% wyd. teor.).

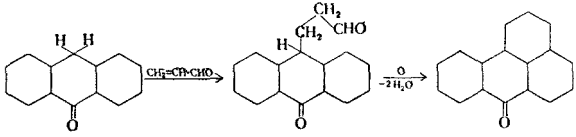
Metody otrzymywania

Oksym aldehydu m-bromobenzoesowego otrzymuje się przez działanie chlorowodorku hydroksyloaminy i wodorotlenku sodowego [A. Einhorn, Ann. **284**, 143 (1895)]. *m*-Bromobenzonitryl można otrzymać przez destylację kwasu *m*-bromobenzoesowego z rodankiem ołowiu [M. Schöpf, Ber. **23**, 3437 (1890)], przez odwodnienie amidu za pomocą pięciotlenku fosforu [C. Engler, Ber. **4**, 708 (1871)], z m-bromoaniliny za pomocą reakcji Sandmeyera [T. Sandmeyer, Ber. **18**, 1495 (1885)].

299. 1,9-BENZANTRON-10

Opracował M. Marcinkowski





Odczynniki

Antrachinon	20,8 g
Kwas siarkowy stęż.	304,0 g
Miedź koloidalna świeża	12,7 g
Gliceryna	27,6 g
Chlorobenzen	150 ml
Wodorotlenek sodowy roztwór 1-proc.	200 ml
Alkohol metylowy lub etylowy	100 ml

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 750 ml
Mieszadło
Garnek kamienny 1,5 l
Parownica porcelanowa
Wkraplacz
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 750 ml, zaopatrzonej w termometr i mieszadło wlewa się 304 g (3,1 mola) stęż. kwasu siarkowego i silnie mieszając wsypuje małymi porcjami 20,8 g (0,1 mola) antrachinonu uważając, aby antrachinon całkowicie się rozpuszczał. Roztwór staje się krwistoczerwony. Po wsypaniu całkowitej ilości antrachinonu należy wlać do roztworu bardzo ostrożnie 12 ml wody tak, aby temperatura nie podniosła się zbyt gwałtownie. Następnie kolbę zanurza się w łaźni olejowej i utrzymując temperaturę w granicach 38—42° dodaje w ciągu 1 godz. 12,7 g (0,05 mola) miedzi koloidalnej świeżo strąconej. Miesza się energicznie aż do całkowitego rozpuszczenia miedzi (*1*) ogrzewając w razie potrzeby (po wsypaniu miedzi) do temp. 50°. W tej temperaturze zaczyna się dodawać z wkraplacza 27,6 g (0,3 mola) gliceryny rozpuszczonej w 22 ml wody. Temperatura podnosi się, nie powinna jednak przekroczyć 90° (*2*). Następnie ogrzewa się roztwór w ciągu ok. 1,5 godz. podnosząc temp. do 120° w ten sposób, aby co 3 min. wzrastała ona o 1°. Następnie utrzymując temp. 120° należy mieszać jeszcze przez 3 godz., przy czym po upływie 2 godz. należy pobrać próbkę i zbadać na zawartość niezmienionego antrachinonu. Analizę tę przeprowadza się w sposób następujący: pobraną próbkę (około 5 ml) zalewa się wodą, alkalizuje i dodaje podsiarczynu sodowego, po czym lekko ogrzewa. W razie obecności antrachinonu roztwór staje się czerwony. W przypadku niestwierdzenia obecności antrachinonu, oziębia się roztwór do temp. 70° i wlewa do 1200 ml wrzącej wody, gotuje przez kilka minut, po czym odstawia na parę godzin. Po całkowitym ostudzeniu roztworu osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą do odczynu obojętnego i suszy.

Wydajność: 20—21 g (ok. 87% wyd. teor.).

Otrzymany produkt ma barwę ciemnozieloną. W celu oczyszczenia należy go zalać 200 ml 1-proc. roztworu wodorotlenku sodowego i gotować

w ciągu 30—40 min., następnie odsączyć, przemyć do odczynu obojętnego i wysuszyć. Wysuszony produkt (można użyć produktu surowego; traci się wtedy nieco więcej chlorobenzenu, lecz znacznie skraca czas trwania syntezy) umieszcza się w kolbie pod chłodnicą zwrotną i zalewa 150 ml chlorobenzenu. Całość ogrzewa się do wrzenia, dodaje ok. 5 g węgla aktywnego, gotuje przez 5 min. i sączy na gorąco. Po wykrystalizowaniu benzantronu (jest jasnożółty) odsącza się go, przemywa na sączku alkoholem i suszy. Chlorobenzen można użyć do ponownej krystalizacji, jednak nie więcej niż 2—3 razy. Potem należy go przedestylować.

Wydajność: 17—17,5 g (ok. 75% wyd. teor.).

Otrzymany produkt ma barwę żółtą lub żółtozieloną, jest drobnokrystaliczny, topi się w temp. 170°. Ze stęż. kwasem siarkowym daje zabarwienie krwistoczerwone z bardzo silną fluorescencją pomarańczową. Jest nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i zasadach.

Uwagi

1. Miedź użyta do redukcji koniecznie musi się całkowicie rozpuścić. Gdyby rozpuszczanie się miedzi szło bardzo uciążliwie, roztwór należy lekko ogrzać i po rozpuszczeniu miedzi ostudzić do temp. 50°. W wyższej temperaturze nie wolno zaczynać dodawania gliceryny.

2. Bardzo ważnym czynnikiem podczas dodawania gliceryny jest temperatura. Górną granicą jest temp. 123°. Niewielkie nawet przegrzanie mieszaniny powoduje, że w końcowej fazie produkt reakcji nie ma barwy żółtozielonej, lecz zielonoczarną, jest on bardzo trudny do oczyszczenia. Następuje zesmolenie się części gliceryny; smoła przyłącza się trwale do benzantronu i nie daje się oddzielić przez krystalizację.

Metody otrzymywania

Opisana metoda stosowana na skalę techniczną oparta jest na pracy Bally'ego [Ber. **38**, 195 (1905); pat. niem. 176018. Chem. Zentr. **1906**, II, 1787]. Istnieje również szereg innych metod otrzymywania 1,9-benzantronu-10, np.: z fenylo-1-naftyloketonu przez stapianie w $AlCl_3$ [Scholl, Seer, Ann. **394**, 143 (1912)]; lub z kwasu 2-α-naftylobenzoesowego przez działanie najpierw PCl_5, a następnie $AlCl_3$ [Schaarschmidt, Georgeacopol, Ber. **51**, 1086 (1918)].

300. TIOBENZAMID

Opracował J. Michalski

$$C_6H_5 \cdot CN + H_2S \longrightarrow C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek fenylu (patrz **170**)	10,3 g	Kolba kulista	150 ml
Alkohol etylowy	20 ml	Nasadka do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	

Amoniak (nasycony roztwór alkoholowy)	40 ml	Chłodnica Liebiga
Siarkowodór (z aparatu Kippa)		Odbieralnik
		Płaszcz do ogrzewania lejka
		Lejek sitowy
		Kolba ssawkowa

Do kolby kulistej poj. 150 ml, zaopatrzonej w nasadkę do nasycania siarkowodorem, wlewa się roztwór 10,3 g (0,1 mola) cyjanku fenylu w 20 ml etanolu i 40 ml nasyconego roztworu etanolowego amoniaku. Utworzoną mieszaninę nasyca się w ciągu kilku godzin siarkowodorem, chłodząc kolbę wodą z lodem. Nasycony roztwór pozostawia się na noc w lodówce. Rozpuszczalnik i inne lotne składniki mieszaniny odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość będącą surowym tioamidem kwasu benzoesowego rozpuszcza się w 150 ml gorącej wody i sączy na gorąco. Po ostygnięciu przesączu wykrystalizowane kryształy odsącza się na lejku sitowym i przemywa zimną wodą. Odsączone kryształy suszone w suszarce (temp. ok. 80°) topią się w temp. 115—116°.

Wydajność: 12,9 g (95% wyd. teor.).

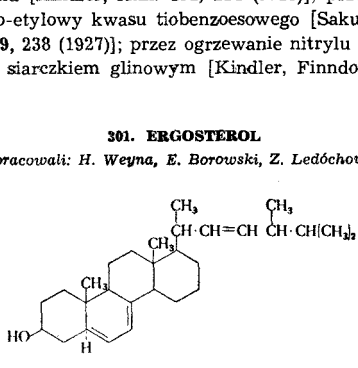
Produkt ma postać żółtych długich igieł o charakterystycznym zapachu.

Metody otrzymywania

Tioamid kwasu benzoesowego otrzymuje się przez działanie siarkowodoru na roztwór nitrylu kwasu benzoesowego w alkoholowym amoniaku [Gabriel, Heyman, Ber. **23**, 158 (1890)]. Metoda ta ma ogólne znaczenie dla otrzymywania tioamidów. Tioamid kwasu benzoesowego można również otrzymać przez ogrzewanie mieszaniny aldehydu benzoesowego, siarki i amoniaku [Kindler, Ann. **431**, 224 (1923)]; przez działanie amoniaku na ester o-etylowy kwasu tiobenzoesowego [Sakurada, Mem. Coll. Sci. Kyoto. [A] **9**, 238 (1927)]; przez ogrzewanie nitrylu lub amidu kwasu benzoesowego z siarczkiem glinowym [Kindler, Finndorf, Ber. **54**, 1079 (1921)].

301. ERGOSTEROL

Opracowali: H. Weyna, E. Borowski, Z. Ledóchowski



Odczynniki		Aparatura	
Drożdże suszone	300 g	Kolba kulista	2 l
Wodorotlenek sodowy	250 g	Kolba kulista	250 ml
Eter etylowy	500 ml	Kolba destylacyjna	1 l
Alkohol etylowy	350 ml	Chłodnica powietrzna dług.	ok. 1 m
Benzen	50 ml	Chłodnica Liebiga	
Węgiel aktywny		Przedłużacz do chłodnicy	
		Rozdzielacz	2 l
		Łaźnia wodna	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolba stożkowa	500 ml

W kolbie kulistej poj. 2 l, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną, zadaje się 300 g drożdży suszonych (*1*) roztworem 250 g wodorotlenku sodowego w 850 ml wody. Kolbę ogrzewa się w ciągu ok. 35 godz. na łaźni wodnej starając się, aby zawartość utrzymać w temperaturze zbliżonej do temp. wrzenia (*2*); należy przy tym kolbę często wstrząsać (*3*).

Otrzymaną w wyniku hydrolizy zawiesistą masę (*4*) przelewa się po ostygnięciu do rozdzielacza poj. 2 l i ekstrahuje 500 ml eteru etylowego. Warstwę eterową (*5*) zlewa się do kolby destylacyjnej poj. 1 l i oddestylowuje rozpuszczalnik z łaźni wodnej. Zregenerowanego eteru używa się do ponownej ekstrakcji. Operację tę powtarza się trzykrotnie (*6*). Zebrany w ten sposób w kolbie destylacyjnej surowy ergosterol po ostatecznym odpędzeniu eteru rozpuszcza się w 300 ml wrzącego etanolu, po czym ochładza się roztwór w lodówce do temp. —5°. Wytrącają się jednowodne kryształy ergosterolu, które odsącza się na lejku sitowym. Produkt przekrystalizowuje się ze 100 ml mieszaniny benzenu i etanolu (1 : 1) gotując przez 10 min. z węglem aktywnym i po odsączeniu węgla chłodząc w lodówce do temp. —5°. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa wodą i suszy.

Wydajność: 2 g (wydajność jest zależna od jakości i rasy użytych drożdży). Ergosterol jest dobrze rozpuszczalny w etanolu, eterze etylowym, acetonie, benzenie, eterze naftowym i innych rozpuszczalnikach tłuszczów, a nierozpuszczalny w wodzie; jest optycznie czynny. Bezbarwne igiełki o *tt.* 157°.

Uwagi

1. Suszone drożdże piekarskie.

2. Kolba powinna być całkowicie zanurzona w łaźni.

3. Czas trwania hydrolizy można skrócić przez zastosowanie intensywnego mieszania mechanicznego.

4. Masę tę, będącą głównie roztworem mydeł powstałych w czasie

hydrolizy, można rozcieńczyć wodą pamiętając jednak, że zwiększa się tym samym straty eteru.

5. Dokładne oddzielenie warstwy eterowej jest utrudnione wskutek skłonności do tworzenia się emulsji (obecność mydeł).

6. Dość często zachodzi potrzeba użycia dodatkowej porcji eteru.

Metody otrzymywania

Jedynym sposobem otrzymywania ergosterolu jest jego ekstrakcja z surowców naturalnych. Łatwo dostępnym i najczęściej używanym surowcem są drożdże. W celu zwiększenia wydajności właściwą ekstrakcję poprzedza się procesem niszczenia struktury komórek drożdżowych, przy czym stosuje się ogrzewanie z wodnym roztworem wodorotlenku lub węglanu potasowców w otwartym naczyniu [pat. niem. 553 915] lub pod zwiększonym ciśnieniem [pat. niem. 549 110; pat. amer. 1 941 097]; ogrzewanie z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowcowego [pat. amer. 1 912 440), autolizę [pat. niem. 517 449]; zamrażanie stałym dwutlenkiem węgla [pat. austr. 112 425].

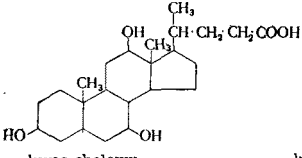
Stosowane są również metody bezpośredniej ekstrakcji, nie poprzedzonej przeróbką wstępną surowca [pat. amer. 1 842 929].

Do ekstrakcji używa się rozpuszczalników tłuszczów, najczęściej benzenu, eteru i acetonu. Dzięki wstępnej przeróbce surowca środkami alkalicznymi tłuszcze zawarte w komórkach ulegają zmydleniu i nie przechodzą do wyciągu. W innych przypadkach otrzymany wyciąg trzeba uwolnić od tłuszczów.

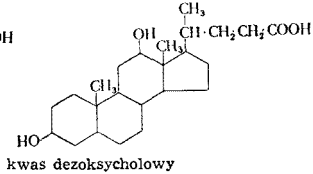
Opisane są ponadto metody otrzymywania ergosterolu z innych surowców, np. z odpadków przy produkcji wyciągu drożdżowego [pat. niem. 542 667]; z grzybni borowika (*Boletus edulis*) [pat. niem. 549 110]; z mycelium pleśniaków, np. *Aspergillus niger* [pat. amer. 1 893 317], a ostatnio także z odpadków przy produkcji penicyliny *Penicilium notatum var. Chrysogenum* [G. Tappi, Gazz. chim. ital. **78**, 311 (1948)].

302. KWAS CHOLOWY I DEZOKSYCHOLOWY

Opracował B. Bobrański



kwas cholowy



kwas dezoksycholowy

Odczynniki	
Żółć wołowa	3 kg
Wodorotlenek sodowy	220 g
Kwas solny 30-proc.	760 g
Chlorek magnezowy $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	86,5 ml
Alkohol metylowy	1360 ml
Kwas octowy 60-proc.	90 ml
Alkohol etylowy	150 g

Aparatura	
Miska lub garnek żelazny nieemaliowany	5 l
Garnek emaliowany	5 l
Lejek sitowy z sączkiem lnianym	
Kolba ssawkowa	1 l
Miska emaliowana	3 l
Moździerz porcelanowy	0,5 l
Słój Wecka	250 ml
Kolba stożkowa	100 ml
Chłodnica zwrotna, krótka	

3 kg żółci wołowej i 180 g wodorotlenku sodowego ogrzewa się w żelaznym nie emaliowanym garnku przez 30 godz. do łagodnego wrzenia uzupełniając od czasu do czasu parującą wodę. Następnie przenosi się gorący roztwór do garnka emaliowanego poj. 5 l i mieszając zadaje techn. kwasem solnym do odczynu słabo zasadowego wobec fenoloftaleiny (ok. 540 g 30-proc. kwasu solnego). Oziębiony roztwór zakwasza się kwasem solnym wobec papierka kongo (ok. 80 g kwasu), wskutek czego wydzielają się kwasy żółciowe w postaci żywicowatej, powoli twardniejącej masy. Po upływie kilku godzin zbiera się ciecz znad kwasów żółciowych, a pozostałą mieszaninę kwasów żółciowych dwukrotnie ugniata się z wodą o temp. 30—40°, ochładza i ekstrakt odlewa. W celu oczyszczenia oraz oddzielenia kwasu cholowego od kwasu dezoksycholowego wprowadza się surową mieszaninę kwasów w małych porcjach, mieszając prętem szklanym, do 180 ml wrzącego 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego umieszczonego w garnku emaliowanym poj. 5 l. Gdyby po 10 min. kwasy żółciowe nie rozpuściły się całkowicie (*1*), dodaje się jeszcze nieco roztworu wodorotlenku sodowego. Uzyskany roztwór rozcieńcza się do objętości 1,8 l, ogrzewa do wrzenia i zadaje kwasem solnym do słabo zasadowego odczynu wobec fenoloftaleiny. Tak przygotowany roztwór ogrzany do temp. 90—100° zadaje się roztworem 14,5 g chlorku magnezowego ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) w 10 ml wrzącej wody i miesza przez 1 godz. Wydziela się niewielka ilość ciemnego tłustego osadu, który odsącza się na lejku sitowym przez sączek z gęstego płótna lnianego lub brezentu, przemywa małą ilością wody i odrzuca (*2*).

Przesącz ogrzewa się do wrzenia, zadaje roztworem 72 g chlorku magnezowego w 80 ml wrzącej wody i stale mieszając ogrzewa przez 1 godz. do temp. 95—100°. Po upływie 0,5 godz. zaczyna się wydzielać krystaliczny osad i ciecz przechodzi stopniowo w gęstwę, którą ochładza się do temp. 25—30°; wydzielony dezoksycholan magnezu odsącza się na obszernym lejku sitowym i przemywa małą ilością zimnej wody. Osad suszy się i przechowuje do dalszej przeróbki.

Przesącz otrzymany po oddzieleniu dezoksycholanu magnezu zadaje

się w garnku poj. 3—4 l techn. kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo (ok. 60 g kwasu solnego), wydzieloną mieszaninę kwasów żółciowych oddziela się po 3 godz. od cieczy i ugniata 2-krotnie z gorącą wodą, po czym ochładza się i wodę odlewa. Aby usunąć całkowicie wodę ogrzewa się masę w misce na łaźni wodnej ugniatając łopatką metalową, wodę odlewa, a w końcu masę suszy się na łaźni wodnej (*3*).

Po oziębieniu proszkuje się surowy kwas cholowy, waży i miesza w słoju Wecka z równą objętością bezw. alkoholu metylowego o temperaturze pokojowej na jednolitą rzadką zawiesinę, którą pozostawia się w temp. 0° na 48 godz. pod przykryciem. Następnie odsącza się wydzielone kryształy i rozciera z połową użytej poprzednio ilości alkoholu metylowego o temp. 0°, po czym odsącza się. Czynność tę powtarza się jeszcze 3 razy, dzięki czemu otrzymuje się prawie bezbarwny kwas cholowy, który suszy się na wolnym powietrzu, a następnie w suszarce w temp. 120° (surowy kwas cholowy topi się w temp. 190—191°).

Surowy dezoksycholan magnezu rozpuszcza się w 4-krotnej objętości wrzącego 60-proc. kwasu octowego i pozostawia do krystalizacji na 48 godz. Po oziębieniu do temp. ok. 5° odsącza się wydzielony kwas dezoksycholowy i przemywa małą ilością 60-proc. kwasu octowego oziębionego do temp. 0° (*4*). Produkt suszy się na wolnym powietrzu, a następnie w suszarce w temp. 50° (surowy kwas dezoksycholowy).

Przesącz wlewa się do 10-krotnej objętości wody, wydzielony zaś w postaci żywicy kwas cholowy odsącza się, przemywa wodą, suszy (jak wyżej), proszkuje i oczyszcza (jak wyżej) przez rozcieranie z alkoholem metylowym otrzymując w ten sposób dodatkową porcję kwasu cholowego.

Przeciętna wydajność surowego kwasu cholowego o *tt.* 190—192° wynosi 75—100 g, surowego kwasu dezoksycholowego o *lt* 172—4° ok. — 15 g (*1*).

Surowy kwas cholowy oczyszcza się przez dwukrotną krystalizację z 6-krotnej (wagowo) ilości 70-proc. alkoholu metylowego.

Surowy kwas dezoksycholowy oczyszcza się przez dwukrotną krystalizację z 7-krotnej (wagowo) ilości 70-proc. alkoholu etylowego. Kwas cholowy jest substancją krystaliczną, bezbarwną o gorzkim smaku, nierozpuszczalną w wodzie, łatwo rozpuszczalną w alkoholu etylowym i eterze, trudniej — w alkoholu metylowym, *tt.* 197°. Kwas dezoksycholowy jest krystaliczny, bezbarwny, ma gorzki smak, *tt.* 190°, jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu i eterze.

Uwagi

1. Ilość wodorotlenku sodowego potrzebna do rozpuszczenia kwasów żółciowych jest tym większa, im większa jest zawartość kwasów żółcio-

wych. Zawartość kwasów żółciowych w żółci zależna jest od wielu czynników, np. od pory roku, paszy itp.

2. Osad ten zawiera tylko bardzo niewielką ilość kwasów żółciowych z zaadsorbowanymi na ich powierzchni substancjami o charakterze tłuszczowym.

3. Wodę należy całkowicie usunąć, aby przy następnym oczyszczaniu alkoholem metylowym nie rozcieńczała alkoholu i nie obniżała jego zdolności rozpuszczania żywicowatych zanieczyszczeń.

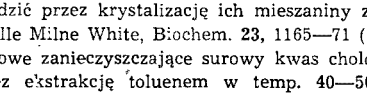
4. Po oddestylowaniu alkoholu metylowego z przesączu otrzymuje się pozostałość zawierającą jeszcze kwasy żółciowe i ich estry metylowe. Można z niej wydobyć kwasy żółciowe dodając ją do następnej porcji przerabianej żółci.

Metody otrzymywania

Oddzielenie kwasu cholowego od kwasu dezoksycholowego można przeprowadzić również przez działanie chlorku barowego, oczyszczanie zaś kwasu cholowego — przez krystalizację z alkoholu etylowego [Fr. Pregl, Monatsh. **24**, 34 (1904)]. Oddzielenie obydwu kwasów można również przeprowadzić przez krystalizację ich mieszaniny z 60-proc. kwasu octowego [Selville Milne White, Biochem. **23**, 1165—71 (1928)]. Barwniki i kwasy tłuszczowe zanieczyszczające surowy kwas cholowy można usunąć także przez ekstrakcję toluenem w temp. 40—50° [pat. szwajc. 128 727 (1926); pat. franc. 634 234 (1926)].

303. 2-METYLOBENZOTIAZOL

Opracowała J. Smolińska



Odczynniki

Acetanilid (patrz **124**)	54 g
Pięciosiarczek fosforu	33 g
Toluen bezw.	250 ml
Wodorotlenek sodowy	45 g
Żelazicyjanek potasowy	120 g
Eter	150 ml
Kwas solny	
Butla z dwutlenkiem węgla	

Aparatura

Łaźnia olejowa	
Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chłodnica zwrotna	
Parownica	
Zlewka	2 l
Rozdzielacz	
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kolba Claisena	50 ml

A. Tioacetanilid

W kolbie z trzema szyjami, poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i zamykaną korkiem rurkę do wsypywania pięciosiarczku fosforu, rozpuszcza się 54 (0,4 mola) czystego i wysuszonego acetanilidu w 250 ml toluenu, wysuszonego chlorkiem wapniowym. Uruchamia się mieszadło i ogrzewając kolbę na łaźni olejowej (temp. łaźni 110°) dodaje się w ciągu 30 min., małymi porcjami 33 g (0,0743 mola P_4S_{10}) miałko sproszkowanego pięciosiarczku fosforu stale energicznie mieszając zawartość kolby. Roztwór toluenowy zlewa się następnie znad smolistego osadu do kolby destylacyjnej i oddestylowuje toluen na łaźni olejowej (temp. łaźni 120—130°). Z pozostałości przeniesionej do parowniczki usuwa się resztki toluenu w suszarce w temp. 100°. Otrzymuje się 38 g surowego tioacetanilidu.

W celu oczyszczenia tioacetanilid rozpuszcza się w 300 ml 8-proc. NaOH, zadaje rozc. kwasem solnym aż do słabego zmętnienia i następnie wytrąca się przez nasycenie dwutlenkiem węgla i odsącza na lejku sitowym. Otrzymuje się 30 g tioacetanilidu o *tt.* 75°—76°, dostatecznie czystego do dalszej przeróbki.

B. 2-Metylobenzotiazol

30 g (0,2 mola) tioacetanilidu rozpuszcza się w zlewce poj. 2 l w 250 ml 6-proc. NaOH. Zlewkę wstawia się do naczynia z lodem i wlewa do niej 600 ml oziębionego lodem 20-proc. wodnego roztworu żelazicyjanku potasowego. W ciągu 2 godz. przez mieszaninę przedmuchuje się powietrze za pomocą kompresora, a następnie pozostawia się ją w spokoju na 24 godz. Z mieszaniny wydziela się olej, który ekstrahuje się eterem. Wyciąg eterowy suszy się chlorkiem wapniowym i po oddestylowaniu eteru destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem *(1)*.

Wydajność: 9 g (30% wyd. teor.) 2-metylobenzotiazolu w postaci żółtego oleju.

Uwagi

1. Temperatury wrzenia w zależności od ciśnienia wynoszą: 238 do 240^0_{760}, 128^0_{25}, 116^0_{10}, 100^0_7.

Metody otrzymywania

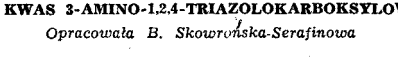
Tioacetanilid otrzymuje się przez ogrzewanie toluenowego roztworu acetanilidu z pięciosiarczkiem fosforu, w reakcji jodku metylomagnezowego z olejem fenylogorczycznym w roztworze eterowym rozkładając produkt reakcji w lodzie z rozc. kwasem siarkowym [F. Sachs. H. Loevy, Ber. 38, 586 (1905)], przez stapianie acetanilidu z pięciosiarczkiem fosforu na łaźni wodnej [P. Jacobson, Ber. 19, 1071 (1886)], z produktu reakcji

acetanilidu z pięciochlorkiem fosforu, potraktowanego siarkowodorem w suchym benzenie [Leo, Ber. **10**, 2134 (1877)].

2-Metylobenzotiazol otrzymuje się przez utlenienie w roztworze zasadowym tioacetanilidu tlenem powietrza wobec żelazicyjanku potasowego (P. Jacobson l. c.) oraz przez stapianie acetanilidu z siarką, następnie z wodorotlenkiem potasowym i ogrzewanie do wrzenia produktu reakcji z bezwodnikiem octowym [A. W. Hoffmann, Ber. **13**, 1230 (1880)].

304. KWAS 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLOKARBOKSYLOWY-5

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa



Odczynniki		Aparatura	
Węglan aminoguanidyny	**75 g**	Kolba kulista	**1 l**
Kwas szczawiowy kryst.	95 g	Chłodnica zwrotna	
Węglan potasowy bezw.	12 g	Łaźnia wodna	
Kwas siarkowy 10-proc.	25 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek	

Do kolby kulistej poj. 1 l wprowadza się 75 g (0,55 mola) węglanu aminoguanidyny i 500 ml wody; po ogrzaniu zawiesiny do temp. 60° wprowadza się porcjami 95 g (0,75 mola) kwasu szczawiowego. Następnie ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 8 godz. na wrzącej łaźni wodnej; po ostudzeniu do temp. 70° dodaje się 12 g węglanu potasowego i ponownie ogrzewa przez 8 godz. pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej. Sączy się gorący roztwór przez fałdowany sączek i zakwasza przesącz 25 ml 10-proc. kwasu siarkowego silnie mieszając. Wytrącony kwas 3-amino-1,2,4-triazolo-5-karboksylowy sączy się, przemywa zimną wodą i suszy w temp. 80°.

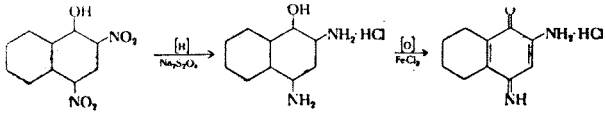
Wydajność: ok. 45 g (82% wyd. teor.). Jest to związek krystaliczny zawierający 0,5 H_2O, o *tt.* 182—183°, z rozkładem.

Metody otrzymywania

Kwas 3-amino-1,2,4-triazolokarboksylowy otrzymuje się z węglanu aminoguanidyny i kwasu szczawiowego ogrzewając wytworzoną oksalilo-aminoguanidynę z roztworem węglanu sodowego [Thiele, Manchet, Ann. **303**, 51 (1898)] oraz przez ogrzewanie estru dwuazooctowego ze stęż. roztworem wodorotlenku potasowego [Curtius, Darapsky, Müller, Ber. **40**, 826. 1194 (1907); Hantzsch, Silberrad, Ber. **33**, 76 (1900); Lehmann, Ber. **33**, 3679 (1900)].

305. 2-AMINONAFTOCHINONOIMINA-1,4

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa



Odczynniki		Aparatura	
2,4-Dwunitro-1-hydroksynaftalen (żółcień Martiusa)	7 g	Zlewka	400 ml
Podsiarczyn sodowy	47 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.	22 ml	Kąpiel lodowa	
Chlorek żelazowy sześciowodny	143 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Zlewka	100 ml
		Zlewka	250 ml

A. 2,4-Dwuamino-1-hydroksynaftalen

W zlewce poj. 400 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 7 g (0,03 mola) żółcieni Martiusa w 200 ml wody i mieszając wprowadza porcjami 45 g podsiarczynu sodowego. Po wprowadzeniu całej ilości środka redukującego miesza się jeszcze przez 10 min., po czym przed sączeniem oziębia się zlewkę lodem. Równocześnie przygotowuje się w zlewce poj. 100 ml roztwór 6 ml stęż. kwasu solnego w 25 ml wody. Dobrze oziębioną masę reakcyjną sączy się przez lejek sitowy uważając, aby osad nie stykał się z powietrzem w nieobecności środka redukującego, gdyż bardzo szybko się utlenia (ciemnieje); osad przemywa się 1-proc. roztworem podsiarczynu, szybko odsącza na pompie i natychmiast przenosi do przygotowanej zlewki z kwasem solnym dobrze mieszając, aby amina rozpuściła się jak najprędzej.

Tak uzyskany ciemny roztwór zawiera zawiesinę siarki; sączy się go szybko przez 2—3 mm warstwę węgla aktywnego, umieszczoną na zwilżonym wodą sączku na lejku sitowym (*1*).

B. 2-Aminonaftochinonoimina-1,4

Poprzednio przyrządzony roztwór chlorowodorku 2,4-dwuamino-1-hydroksynaftalenu umieszcza się w zlewce poj. 250 ml i dodaje, mieszając bagietką, roztwór 143 g chlorku żelazowego w 54 ml wody, a następnie 16 ml stęż. kwasu solnego. Po kilku minutach chłodzenia i pocierania bagietką ścian zlewki, krystalizuje ciemnoczerwony osad chlorowodorku aminonaftochinonoiminy. Odsącza się go na lejku sitowym i przemywa kilkunastu ml 10-proc. kwasu solnego.

Wydajność: 4 g (80% wyd. teor.).

W celu oczyszczenia surowy produkt rozpuszcza się w 6 ml wody zawierającej kilka kropli stęż. kwasu solnego, lekko ogrzewa, wytrząsa z węglem, sączy przez lejek sitowy, dodaje małymi porcjami stęż. kwas solny do chwili rozpoczęcia krystalizacji i chłodzi lodem.

Uwagi

1. 2,4-Dwuamino-1-hydroksynaftalen nie jest znany w stanie wolnym; jego sole z kwasami także nie są trwałe, utleniają się w roztworach na aminochinonoiminę.

Metody otrzymywania

2.4-Dwuamino-1-hydroksynaftalen otrzymuje się przez redukcję 2,4-dwunitro-1-hydroksynaftalenu podsiarczynem sodowym [L. F. Fieser, Experiments in Organic Chemistry, New York 1941, 285] lub cyną i kwasem solnym [Griess, Martius, Ann. **134**, 376 (1865); Graebe, Ludwig, Ann. **154**, 307 (1870)].

2-Aminonaftochinonoiminę-1,4 otrzymuje się przez utlenienie zasadowego roztworu 2,4-dwuamino-1-hydroksynaftalenu tlenem powietrza [Martius, Griess, l. c.] lub kwaśnego roztworu chlorku żelazowego [Graebe, Ludwig, l. c.].

306. KWAS LEWULINOWY Z SACHAROZY

Opracował J. Grochowski

$$\underset{\text{sacharoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{fruktoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glikoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2COOH + HCOOH + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Sacharoza	100 g	Kolba kulista	500 ml
Kwas solny (d=1,19)	25 ml	Łaźnia olejowa	
		Chłodnica zwrotna	
		Lejek	
		Kolba Claisena	100 ml
		2 odbieralniki kuliste	50 ml

Mieszaninę 100 g (0,3 mola) sacharozy, 100 ml wody i 25 ml stęż. kwasu solnego ogrzewa się w kolbie kulistej poj. 500 ml w ciągu 24 godz. na łaźni olejowej o temp. 110—115°. Odsącza się wydzielony osad, trzykrotnie przemywa go wrzącą wodą (po 30 ml). Połączone przesącze stęża się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (15 mm Hg) z wrzącej łaźni wodnej. W celu usunięcia resztek lotnych kwasów dodaje się 20 ml

wody i ponownie destyluje, jak poprzednio. Ostatnią operację powtarza się jeszcze dwukrotnie. Ciemną pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (15 mm Hg) z łaźni olejowej zbierając frakcję wrzącą w temp. 146—150°. Zawiera ona prawie czysty kwas lewulinowy. Destylacja kwasu pod niższym ciśnieniem pozwala na uzyskanie produktu bardziej czystego, który krzepnie po ochłodzeniu w lodzie. *Tt.* 35°.

Wydajność: 14 g (43% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Kwas lewulinowy można otrzymywać z sacharozy przez ogrzewanie z kwasem solnym [Conrad, Guthzeit. Ber. **18**, 439 (1885); Fittig i Wollf, Ann. **208**, 104 (1881)] z różnych heksoz przez ogrzewanie z kwasami mineralnymi [Wehmer, Tollens, Ann. **243**, 314 (1883)].

307. D-GALAKTOZA Z CUKRU MLEKOWEGO

Opracował J. Grochowski

$$\underset{\text{laktoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{galaktoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glikoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas siarkowy (stęż.)	3 ml	Kolba kulista	500 ml
Cukier mlekowy (laktoza)	100 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek barowy	15 g	Lejek	
Kwas octowy lod.	103 ml	Kolba Claisena	300 ml
Alkohol metylowy	10 ml	Kolba stożkowa	300 ml
Eter	10 ml		

Mieszaninę 250 ml wody, 3 ml stęż. kwasu siarkowego i 100 g (0.3 mola) cukru mlekowego gotuje się w ciągu 2 godz. w kolbie poj. 500 ml pod chłodnicą zwrotną. Do gorącej jeszcze, lecz nie wrzącej mieszaniny dodaje się ostrożnie ok. 1 g węgla aktywnego i miesza, następnie zobojętnia się ok. 15 g wodorotlenku barowego wobec papierka kongo. Wodorotlenek dodaje się w postaci nasyconego na gorąco roztworu wodnego. Odsącza się osad, do przesączu dodaje 3 ml lod. kwasu octowego i zagęszcza pod ciśnieniem 10 mm Hg do objętości 60 ml ogrzewając na łaźni wodnej o temp. 40—45° (*1*). Do powstałego ciepłego syropu dodaje się 100 ml lod. kwasu octowego, mieszaninę ziębi się lodem i zaszczepia kryształkiem galaktozy (albo pociera się ścianki naczynia bagietką szklaną aż do pojawienia się drobnych kryształków). Po upływie 24 godz. odsącza się wydzielone kryształy, przemywa je kilkoma ml zimnego lod. kwasu octowego, kilkoma ml alkoholu metylowego o temp. 0°, wreszcie kilkoma ml eteru.

Wydajność: ok. 23 g (42% wyd. teor.), *tt.* 164—166°.

Czystość galaktozy oznacza się badając jej skręcalność właściwą, która wynosi $[\alpha]_D^{20} = 81{,}5°$.

Metody otrzymywania

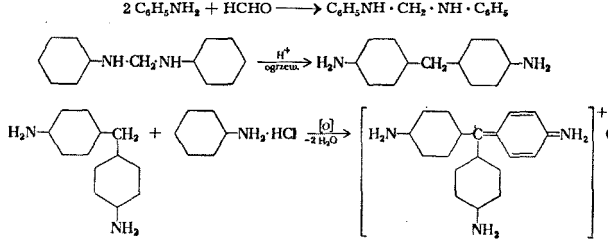
Galaktozę można otrzymać z niektórych rodzajów gumy w wyniku długotrwałego ogrzewania z 2-proc. kwasem siarkowym [Kiliani, Ber. **13**, 2304 (1880); **15**, 34 (1882)].

Uwagi

1. Przekroczenie wskazanej temperatury powoduje zmniejszenie wydajności i utrudnia krystalizację.

308. PARAFUKSYNA
(pararozanilina)

Opracował M. Russocki



Odczynniki

Anilina (patrz 184 i 185)	112 g
Formalina 30-proc. (40% obj.)	41 g
Kwas solny 30-proc.	250 g
Wodorotlenek sodowy	41 g
Węgiel aktywny	10 g
Węglan sodowy bezw.	50 g

Aparatura

Kolba kulista	1 l
Chłodnica zwrotna	
Chłodnica Liebiga	
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Moździerz porcelanowy	
Zlewka	1,5 l
Lejek sitowy ∅ 8 cm	
Kolba ssawkowa	2 l

A. p,p'-Dwuaminodwufenylometan

Do kolby kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wlewa się 200 ml wody i 123 g (1 mol) kwasu solnego, następnie wstrząsając wlewa się ostrożnie, porcjami 112 g (1,2 mola) aniliny. Do otrzymanego roztworu chlorowodorku aniliny wkrapla się 37,5 ml (0,5 mola) 30-proc. formaliny. Otrzymany roztwór ogrzewa się w ciągu 5 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, często wstrząsając, a następnie jeszcze przez 25 godz. do słabego wrzenia. Następnie alkalizuje się 41 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w małej ilości wody (do odczynu zasadowego wobec żółcieni brylantowej pH = 8) i destyluje z tej samej kolby z parą wodną. Słabo ogrzewając kolbę, tak aby nie przybywało wody,

oddestylowuje się z parą niezmienioną anilinę dopóty, dopóki próbka destylatu, zadana w probówce zawiesiną wodną wapna chlorowanego, przestanie się barwić na fioletowo. Pozostały w kolbie olej po zlaniu warstwy wodnej przepłukuje się kilkakrotnie gorącą wodą i wlewa do moździerza porcelanowego. Olej krzepnie powoli tworząc krystaliczną lepkawą masę o temperaturze topnienia w granicach 75—80°.

Wydajność: 90—100 g.

Otrzymany p,p'-dwuaminodwufenylometan jest jeszcze zanieczyszczony żywicowatymi produktami kondensacji aniliny z aldehydem mrówkowym, które oddziela się przez frakcyjne strącanie z kwaśnego roztworu. Cały produkt rozpuszcza się w zlewce w roztworze 1 l gorącej wody i 120 g 30-proc. kwasu solnego. Do roztworu wsypuje się, energicznie mieszając, dobrze sproszkowany węglan sodowy aż do uzyskania pierwszego trwałego zmętnienia, następnie wsypuje się dalej bardzo wolno jeszcze 5 g węglanu sodowego silnie mieszając. Początkowo strąca się ciemny, brunatnożółty olej, po tym — coraz jaśniejszy. Dodaje się 10 g sproszkowanego węgla aktywnego i sączy na gorąco po dokładnym wymieszaniu. Do klarownego roztworu wsypuje się powoli 40 g węglanu sodowego. Roztwór powinien mieć odczyn słabo kwaśny (pH = 6); końcowa frakcja chlorowodorku powinna pozostać w roztworze wodnym. Wytrącony olej przemywa się kilkakrotnie gorącą wodą i oddzielając dobrze wodę wylewa do moździerza. Wykrystalizowany produkt kruszy się, suszy na bibule; *tt.* ok. 80°. Wydajność ok. 75 g (76% wyd. teor.).

p,p'-Dwuaminodwufenylometan można przekrystalizować z wody (do dalszej pracy nie jest to potrzebne); 1 l wody gotuje się z kilku gramami produktu i wrzący roztwór zlewa znad oleju do zlewki przez fałdowany sączek. Po kilku godzinach krystalizują małe ilości błyszczących blaszek o *tt.* 86—87°.

W podobny sposób można krystalizować produkt z rozc. alkoholu, lecz wtedy otrzymuje się produkt mniej czysty i z większymi stratami.

B. Parafuksyna

Odczynniki		Aparatura	
p,p'-Dwuaminodwufenylometan, surowy	20 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Anilina	60 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorowodorek aniliny	10 g	Chłodnica Liebiga krótka	
Nitrobenzen	10 g	Łaźnia olejowa	
Chlorek żelazowy bezw. sublimowany	5 g	Kolba kulista	2 l
Węglan sodowy bezw.	20 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Kwas solny 30-proc.	30 g	Chłodnica Liebiga dług.	80 cm
		Zlewka	1 l

Alkohol etylowy	200 ml	Lejek sitowy ⌀ 8 cm	
Wodorotlenek sodowy	20 g	Kolba ssawkowa	1 l

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne (wolnoobrotowe) z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i krótką chłodnicę Liebiga, połączoną z kolbą za pomocą zgiętej rurki, wprowadza się kolejno 60 g (0,67 mola) aniliny, 20 g (0,1 mola) p,p'-dwuaminodwufenylometanu, 10 g chlorowodorku aniliny (*I*), 10 g nitrobenzenu i 5 g sproszkowanego chlorku żelazowego. Kolbę umieszcza się na łaźni olejowej. Łaźnię ogrzewa się początkowo do temp. 100°, aż zawartość kolby rozpuści się tworząc jednorodny olej i mieszadło będzie obracało się swobodnie. Wtedy łaźnię ogrzewa się tak, aby mieszanina osiągnęła temp. 150°. Ciecz zabarwia się na czerwono, a z chłodnicy zaczyna destylować kroplami woda z olejem, którą zbiera się do cylindra miarowego poj. 10 ml. Stosując małe ilości substancji rzadko udaje się oddestylować teoretyczną ilość wody; można jednak zorientować się w przebiegu reakcji i jej ukończeniu. Zwykle po 4—5 godz. woda przestaje ściekać, wówczas gęsty, metalicznie błyszczący stop przelewa się do kolby poj. 2 l, zawierającej 500 ml gorącej wody i spłukuje wodą cały materiał. Czerwony roztwór zadaje się ostrożnie na gorąco roztworem wodorotlenku sodowego do zaniku czerwonej barwy warstwy wodnej i anilinę oddestylowuje się z parą wodną, aż próbka destylatu przestanie się barwić na kolor fioletowy z zawiesiną wapna chlorowanego. Pozostałość w kolbie musi być wyraźnie zasadowa wobec fenoloftaleiny, a objętość jej powinna wynosić nieco więcej niż 0,5 l. Następnie dodaje się 30-proc. kwasu solnego do słabo kwaśnego odczynu i ogrzewa do wrzenia. Kropla umieszczona na bibule powinna tworzyć ciemno zabarwioną plamę o jaśniejszej obwódce, która po chwili przybiera bardzo mocno czerwony odcień. Ciecz sączy się, przemywa niewielką ilością gorącej wody i z przesączu wytrąca się węglanem sodowym zasadę karbinolową — pararozanilinę aż do zaniku czerwonego zabarwienia roztworu. Zasadę odsącza się i wymywa wodą, mocno wyciska i rozpuszcza się w 200 ml alkoholu. Roztwór zakwasza się stęż. kwasem solnym dopóty, dopóki wzrasta intensywność barwy. Zakwaszenie musi być przeprowadzone starannie, aby otrzymać obojętny chlorowodorek zasady.

Kropla puszczona na bibułę powinna dawać plamę intensywnie czerwoną, a obwódka podczas wysychania nie może przybierać czerwonego zabarwienia. Roztwór alkoholowy ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i sączy przez ogrzany lejek sitowy. Z przesączu krystalizuje proszek o metalicznym zielonym połysku, który odsącza się; przez zagęszczenie przesączu można jeszcze wydobyć pewną ilość barwnika.

Wydajność: suchego barwnika ok. 20 g (71% wyd. teor. w stosunku do dwuaminodwufenylometanu).

Uwagi

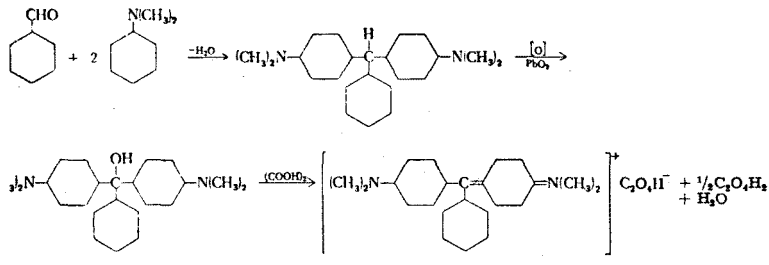
1. Chlorowodorek aniliny można otrzymać, mieszając ostrożnie, 20 g aniliny z 30 g stęż. kwasu solnego. Po oziębieniu kryształy odsącza się i suszy.

Metody otrzymywania

Parafuksynę otrzymuje się przez ogrzewanie 4,4'-dwuaminodwufenylometanu z aniliną i chlorowodorkiem aniliny w obecności środków utleniających. [Natansohn, Ann. **98**, 297 (1856)].

309. ZIELEŃ MALACHITOWA

Opracował M. Russocki



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy (patrz 216)	53 g	Kolba kulista z trzema szyjami	0,5 l
Dwumetyloanilina (nie zawierająca metyloaniliny)	140 g	Mieszadło mechaniczne	
		Chłodnica zwrotna	
Kwas solny stęż.	300 g	Kolba kulista	1 l
Węglan sodowy	50 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Dwutlenek ołowiu 100-proc. w paście	96 g	Zlewka	2 l
		Zlewka	500 ml
Siarczan sodowy bezw.	80 g	Garnek	2—3 l
Wodorotlenek sodowy roztwór 40-proc.	100 g	Drut miedziany 1 mm	
		Parownica 15 cm	
Kwas szczawiowy kryst.	78 g	Moździerz porcelanowy 15 cm	
Szczawian amonowy	8 g	Lejek sitowy 8 cm	
		Kolba ssawkowa	500 ml

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr, wprowadza się 53 g

(0,5 mola) aldehydu benzoesowego, 140 g (1,15 mola) dwumetyloaniliny i 90 g (0,75 mola) kwasu solnego 30-proc. i ogrzewa przez 16 godz. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną silnie mieszając. Temperatura dochodzi początkowo do 118°, potem obniża się stopniowo. Gdy aldehyd zniknie (zapach), przenosi się masę do kolby kulistej poj. 1 l spłukując resztki gorącą wodą, dodaje węglanu sodowego do trwałego odczynu zasadowego wobec fenoloftaleiny i nadmiar dwumetyloaniliny oddestylowuje się z parą wodną. Pozostały olej wylewa się na parownicę i wymywa kilkakrotnie przez dekantację wrzącą wodą. Po skrzepnięciu zlewa się resztę wody, proszkuje leukozasadę i suszy.

Wydajność: 155 g (94% wyd. teor.) krystalicznego proszku *tt.* 93° (*1*).

Leukozasadę można przekrystalizować z 50-proc. alkoholu, rozpuszczając ją na gorąco w jak najmniejszej ilości rozpuszczalnika; po przesączeniu i ostygnięciu wydzielają się bezbarwne kryształy o *tt.* 94°.

W zlewce poj. 2 l mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego rozpuszcza się 66 g (0 2 mola) surowej leukozasady w 200 ml wody i 80 g 30-proc. kwasu solnego, dolewa wody z lodem do 1200 ml tak, aby osiągnąć temp. 0°. Jednocześnie przygotowuje się w małej zlewce zawiesinę 48 g 100-proc. PbO_2 (wg analizy na czynny tlen) w postaci świeżej pasty w 120 ml wody z lodem i w drugiej zlewce roztwór 40 g bezw. siarczanu sodowego w 120 ml wody. Gdy wszystko jest przygotowane, a temperatura jest blisko 0° i mieszadło obraca się bardzo szybko, od razu wlewa się zawiesinę tlenku ołowiu, a po 5 min. — roztwór siarczanu sodowego. Miesza się jeszcze przez kilka minut i odstawia na okres 1 godz. w celu osadzenia siarczanu ołowiu. Biały osad $PbSO_4$ dekantuje się, odsącza i przemywa wodą, a przesącz zadaje roztworem wodorotlenku sodowego aż do zupełnego odbarwienia i wytrącenia zasady karbinolowej. Lepkawy osad sączy i wymywa wodą.

Wydajność prawie ilościowa.

Zasadę karbinolową otrzymaną z dwóch reakcji utlenienia (łącznie 130 g (0.4 mola) suchej masy i 78 g (0.6 mola) kryst. kwasu szczawiowego) rozpuszcza się w 300 ml gorącej wody, ogrzewa prawie do wrzenia i sączy na gorąco przez gorący lejek sitowy. Roztwór przelewa się do zlewki, ogrzewa jeszcze raz do wrzenia i dodaje wrzący roztwór 8 g szczawianu amonowego w 25 ml wody. Zlewkę wstawia się do dużego naczynia zawierającego 2—3 l wrzącej wody, zakłada kilka drutów miedzianych o ⌀ 1 mm, zawieszonych w roztworze na poprzecznych drucikach opartych o brzegi zlewki. Całość nakrywa się grubym płótnem lub warstwą bibuły, aby jak najwolniej stygła. Następnego dnia zdejmuje się z drutów ładnie wykształcone kryształy, resztę odsącza się (*2*) i suszy na bibule.

Wydajność: ok. 140—145 g.

Uwagi

1. Leukozasada przylega często do ścian. Można tę resztę rozpuścić w alkoholu albo spłukać kwasem solnym i wytrącić na parownicy węglanem sodowym.

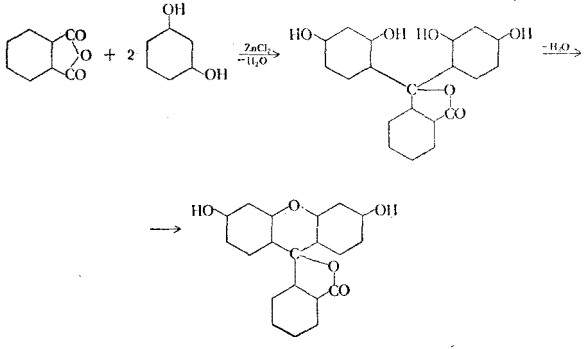
2. Chcąc otrzymać piękne kryształy należy tak izolować krystalizator, aby po upływie doby temperatura opadła tylko do 50—60° i w tej temperaturze zlać roztwór znad kryształów. Odciek krystalizuje dalej dając drobny drugi rzut kryształów.

Metody otrzymywania

Zieleń malachitową otrzymuje się przez kondensację dwumetyloaniliny z chlorkiem benzylidenu w obecności chlorku cynkowego [Doebner, Ann. **217**, 250 (1883); pat. niem. 4322, Frdl. **1**, 40]; lub kondensację z aldehydem benzoesowym [Friedländer, Frdl. **1**, 44] i następne utlenienie leukozasady dwutlenkiem ołowiu [Mühlhauser, Dinglers Polytechn. 8, 263297].

310. FLUORESCEINA I URANINA

Opracował M. Russocki



Odczynniki

Rezorcyna	22,5 g
Bezwodnik kwasu ftalowego techn.	15 g
Chlorek cynkowy bezw.	10 g
Wodorotlenek sodowy	8 g
Kwas solny 30-proc.	2 g
Kwas octowy lod.	12 g
Alkohol metylowy	150 ml

Aparatura

Probówka szklana ze szkła trudno topliwego ∅ 25—30 mm lub słoik porcelanowy
Szkiełko zegarkowe ∅ 35—40 mm
Łaźnia z wysokowrzącym olejem
Moździerz porcelanowy ∅ 10 cm
Ekstraktor Soxhleta 100 ml
Zlewka 1 l

Alkohol etylowy	80 ml	Mieszadło mechaniczne	
Węglan sodowy	5,35 g	Wkraplacz	50 ml
		Lejek sitowy ⌀ 10 cm	
		Kolba ssawkowa	1 l
		Kolba kulista	250 ml
		Chłodnica	
		Parownica 10 cm	
		Łaźnia wodna	

A. Fluoresceina

Probówkę ze szkła trudno topliwego zamocowuje się w uchwycie na statywie i zanurza w łaźni olejowej na 2/3 wysokości. Na drugim uchwycie zawiesza się termometr zanurzony w oleju. Do probówki wsypuje się 22,5 g (0,2 mola) rezorcyny, po czym ogrzewa łaźnię olejową do temp. 150°. Gdy rezorcyna stopi się, wsypuje się porcjami mieszając prętem szklanym 15 g (0,1 mola) bezwodnika ftalowego. Po stopieniu i wymieszaniu obu substancji podnosi się temperaturę do 185° i mieszając od czasu do czasu utrzymuje ją w ciągu 0,5 godz. Tworzy się intensywnie żółta rezorcynoftaleina, która w tej temperaturze jest ciekła. Wtedy stale mieszając wsypuje się wciągu kilku minut 10 g sproszkowanego bezw. chlorku cynkowego (*1*). Następnie miesza się jeszcze przez kilka minut, aby się wszystko rozpuściło, po czym podnosi się stopniowo temperaturę do 210—215°. Gdy masa zacznie gęstnieć, wyjmuje się pręt szklany, a probówkę nakrywa szkiełkiem zegarkowym i ogrzewa dalej w tej samej temperaturze aż do zupełnego stwardnienia. Pręt szklany należy wyjąć dość wcześnie, aby twardniejąca masa pozostała jednolita i nie pokruszona, w przeciwnym bowiem razie ogrzewanie byłoby nieprawidłowe wskutek złego przenikania ciepła w głąb stwardniałej zawartości probówki. Ogrzewanie trwa ok. 2 godz. Następnie probówkę ze stwardniałą substancją wyjmuje się z oleju i studzi. Stop wykrusza się dłutkiem lub rozbija probówkę i proszkuje możliwie dokładnie w moździerzu.

Wydajność surowego stopu wynosi ok. 45 g.

Proszek zalewa się w zlewce 300 ml wody, zakwaszonej kwasem solnym i gotuje przez kilkanaście minut w celu wyługowania chlorku cynkowego i resztek rezorcyny; odsącza na lejku sitowym, wymywa wodą i suszy. Suchą, surową czerwoną fluoresceinę umieszcza się w gilzie ekstraktora Soxhleta. Do kolby ekstraktora wlewa się 80 ml alkoholu etylowego i prowadzi ekstrakcję tak długo, aż spływający alkohol przestanie się zabarwiać na kolor brunatny, a będzie miał barwę jasnożółtą. W ten sposób oddziela się resztę niezmienionej rezorcynoftaleiny, która jest łatwo rozpuszczalna w alkoholu etylowym. Pozostałą w gilzie nie rozpuszczoną w alkoholu czerwoną fluoresceinę suszy się.

Wydajność: ok. 30 g (0,09 mola), tj. 90% wyd. teor.

Czystość tej substancji jest uzależniona od dobrego sproszkowania produktu przed przeróbką (2).

Do zlewki poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wlewa się 600 ml zimnej wody i dodaje 8 g wodorotlenku sodowego, a po jego rozpuszczeniu wsypuje się całkowitą ilość otrzymanej czerwonej fluoresceiny. Wytworzony roztwór soli sodowej fluoresceiny intensywnie zabarwiony na żółto z zieloną fluorescencją, należy przesączyć. Przesącz przenosi się do zlewki z mieszadłem i wkrapla roztwór 12 g kwasu octowego w 50 ml wody. Wytrąca się pulchny, żółty osad i fluorescencja znika, co wskazuje, że odczyn jest kwaśny. Kropla umieszczona na bibule wykazuje zanik żółtej barwy na obwódce, co świadczy o całkowitym wytrąceniu fluoresceiny z roztworu.

Papierkiem lakmusowym sprawdza się kwaśny odczyn i miesza jeszcze przez 0.5 godz. w celu zupełnego rozbicia bryłek, po czym odsącza się fluoresceinę na lejku sitowym i dobrze przemywa zimną wodą. Osad suszy się na powietrzu na bibule, w temperaturze nie przekraczającej 40°. Następnie rozciera się produkt w moździerzu. Otrzymuje się ok. 28 g żółtego proszku, który nadaje się do krystalizacji jedynie zaraz po otrzymaniu.

W tym celu do gilzy ekstraktora Soxhleta wprowadza się otrzymaną żółtą fluoresceinę, a do kolby wlewa 80 ml alkoholu metylowego i prowadzi ekstrakcję do zupełnego opróżnienia gilzy. W kolbie ekstraktora w miarę wzrastającego stężenia roztworu zjawiają się ładnie wykształcone jasnożółte kryształy (zawierające 2 cząsteczki metanolu), które należy odsączyć. W celu zmniejszenia strat do przesączu dodaje się powoli silnie mieszając 8 ml wody i pozostawia do krystalizacji na okres kilku godzin. Odsącza się wydzielone kryształy i suszy na bibule (3).

Fluoresceinę można również przekrystalizować w inny sposób.

Surową, sproszkowaną fluoresceinę żółtą umieszcza się w kolbie kulistej poj. 250 ml i zalewa 150 ml alkoholu metylowego. Miesza się na zimno, po czym ogrzewa pod chłodnicą zwrotną prawie do temperatury wrzenia (unikać gotowania!). Fluoresceina rozpuszcza się; jeśli roztwór nie jest całkowicie przezroczysty, należy go przesączyć. Po oziębieniu powoli wkrapla się mieszając 30 ml wody i po kilku godzinach odsącza wydzielone kryształy i suszy na bibule.

B. Uranina — sól sodowa fluoresceiny

Fluoresceinę przekrystalizowaną z alkoholu metylowego należy wysuszyć w temp. 150—160° w celu usunięcia metanolu krystalizacyjnego; fluoresceina przechodzi w odmianę czerwoną. Następnie odważa się dokładnie 16.6 g (0,05 mola) czystej fluoresceiny 5,35 g (0.05 mola) czystego węglanu sodowego i rozpuszcza w 50 ml wody w parownicy porcelanowej.

Zawartość parownicy odparowuje się na łaźni wodnej. Otrzymany jasnopomarańczowy preparat proszkuje się.

Wydajność: 19 g czystego barwnika (ilościowa w stosunku do fluoresceiny).

Fluoresceina jest substancją dwupostaciową.

1. Odmiana czerwona-trwała, o *tt.* 325° nierozpuszczalna w alkoholu i eterze.

2. Odmiana żółta o *tt.* 325° przechodzi na gorąco w odmianę czerwoną. Świeżo strącona z roztworów soli jest rozpuszczalna w alkoholu metylowym i etylowym.

Sól dwusodowa fluoresceiny nosi nazwę uraniny. Można ją otrzymać z obu odmian fluoresceiny.

Uwagi

1. Jeśli nie ma chlorku cynkowego w proszku, można go przygotować topiąc zwykły handlowy chlorek cynkowy w parownicy porcelanowej bezpośrednio na płomieniu. W celu odwodnienia go doprowadza się temperaturę do 350—400°, po czym wylewa ciecz do zimnego moździerza i szybko proszkuje. Chlorek cynkowy jest bardzo higroskopijny i dlatego należy pracować szybko.

2. Takiej fluoresceiny można użyć bezpośrednio do przerobu na eozynę.

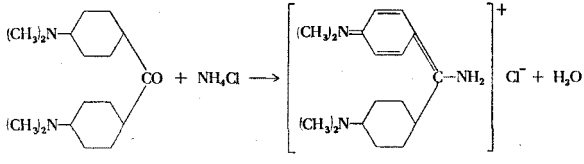
3. Do krystalizacji można użyć również etanolu, lecz ze względu na jego wyższą temperaturę wrzenia część fluoresceiny podczas dłuższego gotowania łatwiej przechodzi w odmianę czerwoną, nierozpuszczalną, co może utrudnić krystalizację.

Metody otrzymywania

Fluoresceinę otrzymuje się przez kondensację bezwodnika ftalowego z rezorcyną w obecności chlorku cynkowego [Acree, Slagle, Am. chem. J. **42**, 130 (1909)] lub w obecności bezw. kwasu szczawiowego [Auschütz, Ber. **17**, 1079 (1884)].

311. AURAMINA

Opracował M. Russocki



Odczynniki		Aparatura	
p,p'-bis(dwumetyloamino)benzofenon (keton Michlera) (0,037 mola)	10 g	Probówka szklana ⌀ 30 mm lub słoik porcelanowy	
Chlorek amonowy (0,187 mola)	10 g	2 zlewki	250 i 1,5 l
Chlorek cynkowy, bezw.	10 g	Lejek sitowy ⌀ 6 cm	
Kwas solny	1 g	Kolba ssawkowa	1 l
Sól kuchenna	70 g	Moździerz porcelanowy ⌀ 10 cm	

W probówce ⌀ 30 mm lub słoiku stapia się mieszaninę równych ilości sproszkowanego chlorku cynkowego (*1*), chlorku amonowego i ketonu Michlera i mieszając ogrzewa na łaźni olejowej w temp. 200°. Gdy żółknący stop zacznie gęstnieć wówczas od czasu do czasu pobiera się małe próbki i bada ich rozpuszczalność w wodzie. Całkowita rozpuszczalność wskazuje na koniec reakcji, która trwa zazwyczaj od 1 do 1,5 godz. Stop staje się bardzo gęsty, a po ostudzeniu całkowicie twardnieje. Stwardniały stop proszkuje się w moździerzu, zalewa w małej zlewce 60 ml zimnej wody, dodaje kroplę kwasu solnego i miesza tak długo aż chlorek cynkowy i amonowy rozpuszczą się, a barwnik pozostanie w postaci bardzo drobnej i jednorodnej (bez twardych bryłek) zawiesiny. Kropla cieczy umieszczona na bibule powinna dawać obwódkę bardzo słabo zabarwioną na kolor żółty. Osad odsącza się na lejku sitowym i przemywa zimną wodą aż do uzyskania zabarwionego na żółto przesączu. Następnie osad wytrawia się 150 ml wody o temp. 60° i odsącza. Pozostałość wymywa się ponownie 150 ml wody w temperaturze nie przekraczającej 60°. Na sączku pozostaje w końcu niewielka ilość bezbarwnego ketonu Michlera (*2*). Połączone przesącze ogrzane do temp. 50° mieszając zadaje się solą kuchenną; używa się 20 g soli na każde 100 ml cieczy. Po rozpuszczeniu soli pozostawia się ciecz do ostygnięcia. Auramina wypada w postaci żółtych blaszek, które odsącza się i suszy na bibule.

Wydajność: 9 g (80,5% wyd. teor.) suchego barwnika.

Uwagi

1. Przyrządzanie sproszkowanego chlorku cynkowego patrz prep. **310,** uwaga (*1*).

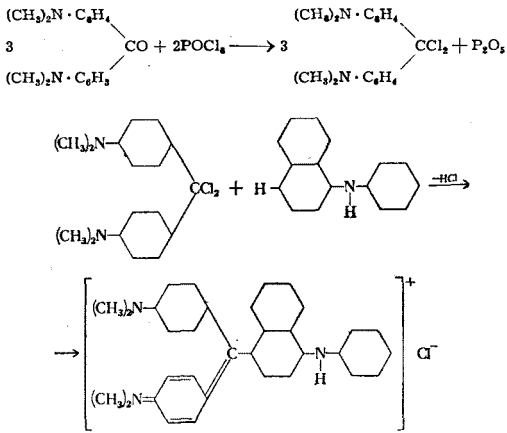
2. Auramina ogrzana w wodzie (zwłaszcza zakwaszonej) powyżej temp. 60° hydrolizuje na chlorek amonowy i keton Michlera.

Metody otrzymywania

Auraminę można otrzymać przez ogrzewanie ketonu Michlera z chlorkiem amonowym i chlorkiem cynkowym [pat. niem. 29060, Frdl. 1,99; Fehrmann, Ber. **20,** 2847 (1887)].

312. BŁĘKIT WIKTORIA B

Opracował M. Russocki



Odczynniki

Keton Michlera (*tt.* 175°) kryst.	8,2 g
Fenylo-α-naftyloamina (*tt.* 58°)	6,6 g
Toluen, bezw.	5 g
Tlenochlorek fosforu	5,2 g
Wodorotlenek sodowy	2,2 g
Sól kuchenna	12 g
Węgiel aktywny	1 g

Aparatura

Probówka ze szkła trudno topliwego ∅ 25—30 mm
Ostra łopatka niklowa
2 termometry (do 100°) z zanurzeniem 15 cm
Moździerz porcelanowy ∅ 10 cm
Zlewka 600 ml
Kolba ssawkowa 1 l
Lejek sitowy ∅ 10 cm
2 szkiełka zegarkowe ∅ 10 cm i 5 cm

W probówce z trudno topliwego szkła odważa się 6.6 g fenylo-α-naftyloaminy i 5 g toluenu (*1*) i mieszając termometrem ogrzewa ostrożnie na małym płomieniu do stopienia, przy czym temperatura nie powinna przekroczyć 60°. Do roztworu dodaje się 8,2 g ketonu Michlera i po wymieszaniu na jednorodną masę zanurza w zlewce z wodą zamocowując probówkę w uchwycie. Temperatura wody powinna wynosić 25°. Zawartość probówki miesza się termometrem, a gdy temperatura opadnie do 30°, wlewa się (pod wyciągiem) przygotowany wcześniej w cylindrze miaro-

wym tlenochlorek fosforu (2) w ilości 5,2 g (3,1 ml) i szybko miesza termometrem obserwując temperaturę. Masa ciemnieje, rozgrzewa się i gęstnieje. Jednocześnie wydziela się chlorowodór wraz z parą tlenochlorku fosforu i toluenu. Gdyby masa słabo się rozgrzała probówkę należy wyjąć na chwilę z wody i w miarę potrzeby zanurzać z powrotem, tak aby temperatura doszła najwyżej do 80°. Po kilku minutach, gdy efekt cieplny słabnie, ogrzewa się wodę w zlewce do temp. 85°, a kiedy masa w probówce zaczyna twardnieć, termometr wyjmuje się i przykrywa naczynie małym szkiełkiem zegarkowym uważając, aby stop pozostał jednolity i nie pokruszony, inaczej przewodnictwo cieplne byłoby zbyt słabe. Następnie ogrzewa się masę na łaźni wodnej w temp. 80—85° w ciągu 0,5 godz., po czym probówkę studzi się w zimnej wodzie, wykrusza stop ostrą łopatką do moździerza i rozdrabnia.

W zlewce zagotowuje się 130 ml wody, wsypuje do niej rozdrobniony stop i gotuje pod wyciągiem tak długo, aż zniknie zapach toluenu. Następnie wkrapla się powoli dobrze mieszając roztwór 2,2 g wodorotlenku sodowego w 10 ml wody, aż unoszący się na powierzchni stopiony barwnik przybierze metaliczną, żywo zieloną barwę. Po dokładnym wymieszaniu pozostawia się wszystko do ostygnięcia uważając, aby objętość wynosiła około 130 ml. W razie potrzeby ilość wyparowanej wody należy uzupełnić. Po ostygnięciu zestalony barwnik odsącza się, kruszy i przemywa zimną wodą destylowaną. W przesączu znajduje się fosforan jednosodowy, który można odzyskać przez odparowanie i krystalizację.

Otrzymany surowy barwnik rozpuszcza się na gorąco w 400 ml wody destylowanej, dodaje 1 g węgla aktywnego i sączy na gorąco. Osobno przygotowuje się roztwór 12 g soli kuchennej w 35 ml gorącej wody. Do roztworu barwnika o temp. 60—65° powoli wlewa się mieszając roztwór soli. W miarę wlewania solanki krystalizują lśniące zielone blaszki. Po ostygnięciu barwnik odsącza się na lejku sitowym, dobrze wyciska i suszy na szkiełku zegarkowym na powietrzu lub w suszarce w temp do 50°.

Wydajność: 12—14 g.

Uwagi

1. Toluen jest rozpuszczalnikiem umożliwiającym dokładne zmieszanie substratów.

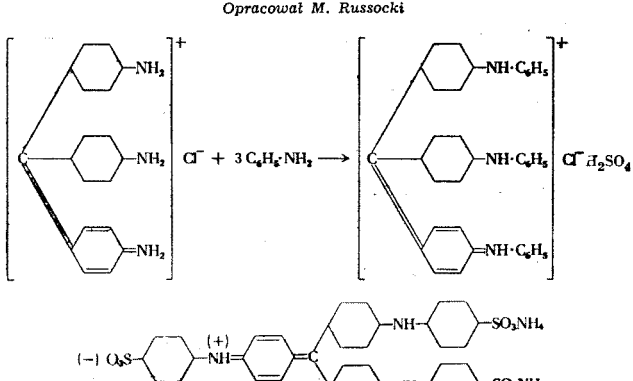
2. Tlenochlorek fosforu rozkłada się pod wpływem wody, dlatego zarówno naczynia, jak i wszystkie substancje użyte do kondensacji muszą być zupełnie suche.

Metody otrzymywania

Błękit Wiktoria B można otrzymać przez kondensację 4,4′-bis(dwumetyloamino)benzofenonu z N-fenylo-α-naftyloaminą w obecności tlenochlorku fosforu [pat. niem. 27789, Frdl. I 80; Nathansohn, Müller, Ber. **22**, 1888 (1889)].

313. BŁĘKIT WODNY
(błękit anilinowy, atramentowy)

Opracował M. Russocki



Odczynniki

Parafuksyna (patrz **308**)	11 g
Anilina (patrz **184** i **185**)	100 g
Wodorotlenek sodowy	10 g
Kwas benzoesowy	1 g
Kwas solny, stęż.	160 g
Kwas siarkowy, stęż. 96-proc.	100 g

Aparatura

Kolba kulista	250 ml
Chłodnica powietrzna	
Łaźnia olejowa lub piaskowa	
2 zlewki	1 l i 2 l
Lejek sitowy ∅ 6 cm	
Kolba ssawkowa	1 l
Kolba kulista z trzema szyjami	150 ml
Mieszadło	
Łaźnia wodna	
Parownica porcelanowa ∅ 15 cm	
Moździerz ∅ 10 cm	

W zlewce poj. 2 l ogrzewa się do wrzenia 1,5 l wody, 11 g (0,034 mola) parafuksyny i 5 ml 30-proc. kwasu solnego aż do zupełnego rozpuszczenia. Do wrzącego roztworu dodaje się kroplami 30-proc. roztwór wodorotlenku sodowego do zupełnego odbarwienia roztworu. Początkowo strąca się szaroróżowy osad, który przechodzi stopniowo w bezbarwną krysta-

liczną pararozanilinę. Po oziębieniu roztworu osad odsącza się, wymywa wodą i suszy na bibule.

Do kolby kulistej poj. 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną wprowadza się 100 g (ok. 1,1 mola) aniliny, 1 g kwasu benzoesowego i całkowitą ilość otrzymanej wysuszonej pararozaniliny. Roztwór ogrzewa się do słabego wrzenia na łaźni olejowej do temp. ok. 180°, wstrząsając od czasu do czasu. Ciecz lekko się pieni, a z chłodnicy zwrotnej uchodzi amoniak. Po upływie godziny pobiera się próbkę roztworu pręcikiem szklanym i rozpuszcza ją w 5 ml alkoholu z dodatkiem 1 kropli lod. kwasu octowego. Obserwuje się barwę roztworu alkoholowego i obwódkę plamy otrzymanej przez umieszczenie kropli roztworu na bibule. Próby takie pobiera się co 0,5 godz.; czerwona barwa roztworu alkoholowego zmienia się stopniowo na fioletową, następnie na błękitną, a obwódka na bibule ma coraz słabszą barwę czerwoną.

Po upływie ok. 5 godz. barwa powinna być już czysto niebieska, zgodna z typem żądanego błękitu, a czerwona obwódka znika.

Wówczas ciecz oziębia się i wlewa mieszając do roztworu 300 ml wody i 150 g stęż. kwasu solnego. Otrzymana ciecz musi być kwaśna wobec papierka kongo. Wydzielony barwnik odsącza się, wymywa go dokładnie gorącą wodą i suszy w suszarce w temp. 50°.

Otrzymuje się ok. 14 g błękitu spirytusowego w postaci chlorowodorku. Z przesączu można regenerować nadmiar aniliny.

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 150 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadza się 100 g stęż. 96-proc. kwasu siarkowego i powoli chłodząc wodą i mieszając wsypuje całkowitą ilość otrzymanego zupełnie suchego, sproszkowanego błękitu spirytusowego. Ciecz pieni się wskutek wydzielania chlorowodoru. Po zupełnym rozpuszczeniu i wyklarowaniu roztworu ogrzewa się go do temp. 55° na łaźni wodnej w ciągu ok. 6 godz. aż próbka rozpuści się w wodzie: kroplę cieczy, nabraną na pręcik szklany, wpuszcza się do 1 ml wody znajdującej się w probówce, po wytrąceniu się osadu zlewa się wodę i nalewa 2 ml świeżej wody; osad powinien rozpuścić się całkowicie.

Wówczas całkowitą ilość masy wlewa się do zlewki napełnionej 450 ml zimnej wody, odsącza wydzielony barwnik i przemywa małą ilością zimnej wody. Otrzymaną pastę rozpuszcza się w parownicy porcelanowej w 5-proc. roztworze amoniaku dodając go do trwałego zapachu. Następnie roztwór ten odparowuje się do sucha na łaźni wodnej. Otrzymany produkt proszkuje się w moździerzu. Wydajność: ok. 25 g błękitu wodnego.

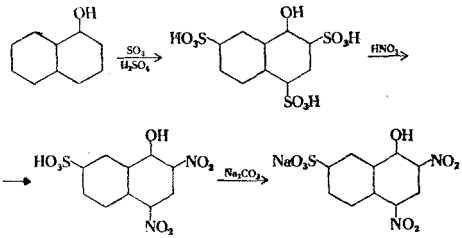
Metody otrzymywania

Błękit wodny otrzymuje się przez ogrzewanie pararozaniliny z aniliną w obecności kwasu benzoesowego i następne sulfonowanie [Hansdörfer, Ber. 23, 1961 (1890)].

314. ŻÓŁCIEŃ NAFTOLOWA S

(kwas 2,4-dwunitro-1-hydroksynaftalenosulfonowy-7)

Opracował M. Marcinkowski



Odczynniki		Aparatura	
α-Naftol	25 g	Kolba kulista	500 ml
Oleum 25-proc.	100 g	Zlewka porcelanowa	500 ml
Oleum 65-proc.	10 g	Łaźnia olejowa	
Kwas azotowy ($d = 1{,}4$)	60 g	Kolba ssawkowa	
Węglan sodowy	25 g	Lejek sitowy	
		Mieszadło mechaniczne	

Do kolby kulistej, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne oraz termometr, umieszczonej na łaźni olejowej i zawierającej 100 g oleum 25-proc. oraz 10 g oleum 65-proc. dodaje się bardzo powoli, energicznie mieszając, 25 g (0,17 mola) dobrze roztartego α-naftolu, który się rozpuszcza. Wtedy ogrzewa się roztwór przez 30 min. do temp. 95°, a następnie — przez 45 min. do temp. 125°, po czym próbę na zakończenie reakcji wykonuje się w następujący sposób: 5 ml roztworu miesza się z 10 ml wody i 10 ml ($d = 1{,}4$) HNO_3 i ogrzewa do wrzenia. Jeśli roztwór po oziębieniu jest nadal klarowny, można przystąpić do dalszej przeróbki (1). Gorący stop oziębia się i wlewa do zlewki porcelanowej poj. 500 ml, zawierającej 250 g dobrze potłuczonego lodu i odsącza wytrącony osad, który stanowią zanieczyszczenia. Brunatny przesącz miesza się z 60 g kwasu azotowego ($d = 1{,}4$) i ogrzewa przez 35 min. do temp. 45—50°, po czym odstawia na 12 godz. W tym czasie z roztworu wydziela się utworzony kwas 2,4-dwunitro-1-hydroksynaftalenosulfonowy-7, który odsącza się i w celu zamiany na sól sodową rozpuszcza się w 300 ml wody, po czym zobojętnia bardzo ostrożnie węglanem sodowym w ilości ok. 25 g (2). Z zobojętnionego roztworu wysala się żółcień naftolową S solą kuchenną tak długo, aż roztwór da jedynie jasną plamę na bibule (około 40 g NaCl). Następnie odsącza się barwnik i suszy w temp. 40—50°.

Wydajność: 56 g.

Żółcień naftolowa S w postaci wolnego kwasu wydziela się w ładnych żółtych igiełkach o *tt.* 131°. W postaci soli sodowej używa się jej do barwienia wełny z kąpieli słabo kwaśnej. Barwi również jedwab naturalny, drzewo i papier.

Uwagi

1. W przypadku gdy próba na zakończenie sulfonowania jest ujemna, należy dodać jeszcze 5—10 g oleum 65-proc. i ogrzewać przez 15 min.

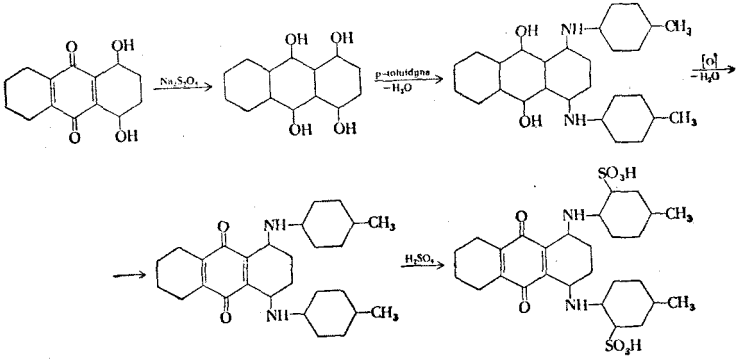
2. Podczas zamiany na sól sodową należy postępować bardzo ostrożnie ze względu na pienienie się roztworu i możliwość strat.

Metody otrzymywania

Żółcień naftolową S otrzymuje się z β-naftolu i kwasu siarkowego [BASF, pat. niem. 10785, Frdl. 4, 327; Lauterbach, Ber. **14**, 2028 (1881); Morgan, J. Chem. Soc. **121**, 1728 (1922); Rawson, J. Soc. Dyers, **4**, 82 (1888)].

315. ZIELEŃ CHINIZARYNOWA G

Opracował M. Russocki



Odczynniki		Aparatura	
Chinizaryna *tt.* 194°	24 g	2 kolby kuliste z trzema szyjami	250 ml i 500 ml
Podsiarczyn sodowy	15 g	Mieszadło mechaniczne	
p-Toluidyna (patrz **188**)	100 g	Łaźnia wodna	
Kwas borowy	5 g	2 zlewki	1 l i 2 l
Kwas solny stęż.	250 g	Lejek sitowy ∅ 10 cm	
Anilina (patrz **184** i **185**)	200 g	Kolba ssawkowa	2 l
Kwas siarkowy 100-proc. (monohydrat)	350 g	Kolba kulista	500 ml

Sól kuchenna	150 g
Węglan sodowy	6 g
Wodorotlenek sodowy roztwór 40-proc.	40 g

A. Leukochinizaryna

24 g (0,1 mola) chinizaryny rozpuszcza się w 250 ml wody i ok. 20 g 40-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie do przezroczystego fioletowego roztworu dodaje się mieszając podsiarczynu sodowego tak długo, aż barwa zmieni się na pomarańczowożółtą. Roztwór zakwasza się kwasem solnym dopóty, dopóki strąca się osad, następnie szybko odsącza prawie bezbarwny roztwór, a osad leukochinizaryny wymywa się wodą i mocno ubija na lejku sitowym (*1*).

B. Zieleń chinizarynowa

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, stapia się na łaźni wodnej 100 g p-toluidyny i po uruchomieniu mieszadła wprowadza się w miarę rozpuszczania otrzymaną poprzednio pastę leukochinizaryny, po czym dodaje się 5 g kwasu borowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze bliskiej 100° w ciągu ok. 8 godz., aż rdzawobrunatna barwa roztworu przejdzie w barwę zieloną. Jedna z szyi kolby pozostaje otwarta, aby woda mogła wyparować.

Obserwuje się kolejno barwę kropli oleju w świeżo przedestylowanej anilinie wytrząsając ją w probówce z powietrzem w celu utlenienia leukobarwnika. Gdy w kolejnych próbkach barwa zielona nie pogłębia się, wówczas zawartość kolby wlewa się do roztworu 100 ml 30-proc. kwasu solnego w 1 l wody, sprawdza po wymieszaniu kwaśny odczyn wobec papierka kongo i odsącza osad na lejku sitowym wymywając go dobrze gorącą wodą. Z przesączu można strącić roztworem wodorotlenku sodu nadmiar p-toluidyny i regenerować ją przez destylację z parą wodną lub destylację zwykłą. Osad zawiesza się w 500 ml gorącej wody, dodaje roztworu wodorotlenku sodowego do trwałego odczynu zasadowego wobec fenoloftaleiny, następnie osad sączy się i wymywa gorącą wodą. Po wysuszeniu w temp. 100—120° otrzymuje się 38 g surowej zasady o *tt.* 195—205°.

W celu oczyszczenia rozpuszcza się zasadę w pięciokrotnej ilości aniliny i ogrzewa w kolbie kulistej poj. 500 ml do temp. 120°, następnie z kolei sączy przez suchy lejek sitowy i oziębia. Krystalizują piękne czarne igły, które po odsączeniu przemywa się benzenem i suszy na bibule.

Wydajność: 30—35 g (71,5—83,8% wyd. teor.) czystej zasady o *tt.* 208°.

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, umieszcza się 350 g 100-proc. kwasu siarkowego (monohydratu) i wprowadza w temp. 50—60°,

mieszając, całkowitą ilość otrzymanej zasady. Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 100° w ciągu kilku godzin, aż próbka będzie się klarownie rozpuszczała w ciepłej wodzie. Gdyby sulfonowanie przebiegało z trudnością, można dodać nieco dymiącego kwasu siarkowego. Następnie kolbę oziębia się i wlewa jej zawartość ostrożnie, mocno mieszając, do 1.1 l wody z lodem (końcowa temperatura wynosi ok. 45°). Pozostawia się na noc do ostygnięcia, po czym osad sączy się i mocno ubija na lejku sitowym.

Otrzymaną pastę rozpuszcza się w 500 ml wrzącej wody, zobojętnia 15 g węglanu sodowego, sączy na gorąco, przemywa wodą oraz dodaje się mieszając ok. 150 g soli kuchennej. Próbka przesączu powinna dawać na bibule plamę słabo zabarwioną.

Osad odsącza się, przemywa 10-proc. roztworem soli, ubija na lejku sitowym i suszy.

Wydajność: 40—50 g barwnika.

Uwagi

1. Leukochinizaryna utlenia się na powietrzu z powrotem do chinizaryny, dlatego należy ją przerabiać szybko i używać w stanie świeżym. Chinizaryna kondensuje się z jedną cząsteczką p-toluidyny na błękit.

Metody otrzymywania

Zasadę zieleni chinizarynowej otrzymuje się przez ogrzewanie chinizaryny z p-toluidyną w obecności kwasu borowego [Baeyer, pat. niem. 86150, Frdl. 4, 308, przez ogrzewanie leukochinizaryny z p-toluidyną w obecności H_3BO_3 [pat. niem. 91149, Frdl. 4, 315; Friedländer, Schick, Chem. Zentr. **1904**, II, 339; Grandmougin, Chem. Zentr. **1908**, I, 2179].

Powyższy związek ogrzewany ze 100-proc. kwasem siarkowym do temp. 70—80° — daje dopiero zieleń chinizarynową G [Friedländer, Schick, Chem. Zentr. **1904**, I, 101; II, 339; R. Meyer, Ber. **53**, 1269 (1920)].

XL. POLIMERYZACJA I POLIKONDENSACJA

Opracował St. Porejko

Związki wielkocząsteczkowe otrzymuje się syntetycznie poprzez dwa typy reakcji:

1. polikondensację,
2. polimeryzację.

Rozpatrzmy pierwszą możliwość otrzymywania związków wielkocząsteczkowych — polikondensację.

Jak wiadomo, kondensacją w chemii organicznej nazywamy reakcję, w której z dwu lub więcej cząsteczek powstaje nowa — większa, z wydzieleniem prostych produktów ubocznych, takich jak np. H_2O, HCl, NaCl itp. Jeżeli substraty są związkami dwu- lub więcej funkcyjnymi (tzn. mają dwie lub więcej grup podatnych do kondensacji), to reakcja ma charakter wielokrotny i w jej wyniku powstają związki wielkocząsteczkowe.

Z tych krótkich uwag nasuwa się logiczny wniosek, że technika prowadzenia polikondensacji jest zależna od budowy chemicznej substratów i produktów, od ich własności fizycznych (np. temperatura wrzenia, rozpuszczalność), od rodzajów wydzielających się produktów ubocznych, i rzecz jasna, od stałej szybkości reakcji.

Rozpatrzmy wpływ podanych czynników na sposób prowadzenia polikondensacji.

Jeżeli substraty są wyłącznie dwufunkcyjne, otrzymamy zawsze polikondensaty liniowe, które, jak wiadomo, są rozpuszczalne, termoplastyczne i topliwe.

Jeżeli choćby jeden z substratów jest trój- lub więcej funkcyjny, to powstanie polikondensat o budowie mniej lub więcej usieciowanej, przestrzennej. Związki takie w końcowym stadium polikondensacji są nierozpuszczalne i nietopliwe. Dlatego też wykonując polikondensację, podczas której może powstać polikondensat o strukturze trójwymiarowej, reakcję należy prowadzić tak, żeby nie spowodować utwardzenia produktu w samym reaktorze, gdyż wydobycie go jest często niemożliwe bez uszkodzenia naczynia reakcyjnego. Jeżeli jednak celowo chcemy do końca utwardzić żywicę, to przelewamy ją w momencie, gdy kondensacja nie przebiegła jeszcze zbyt daleko, tj. w stanie, kiedy żywica jest jeszcze płynna do odpowiednich foremek o kształcie ułatwiającym wydobycie kompletnie utwardzonej żywicy. Mogą to być na przykład probówki nieco szersze u wylotu (stożkowe).

Ze względu na wielką różnorodność reakcji polikondensacji nie można tu podać wyczerpujących wskazówek na temat wpływu własności fizycznych substratów i produktów na technikę polikondensacji. Ograniczymy się więc do najpopularniejszych przykładów.

Często spotykana reakcja polikondensacji z użyciem formaldehydu, jako jednego z substratów, wymaga stosowania chłodnicy zwrotnej, najlepiej w postaci zestawienia chłodnicy kulkowej ze spiralną (dolna część kulkowa, górna — spiralna). Szeroki prześwit u dołu gwarantuje łatwy spływ skroplin w momencie, gdy reakcja przebiega silnie egzotermicznie i gwałtownie. Górna część spiralna zabezpiecza w dużym stopniu środowisko reakcji od zmniejszenia się stężenia formaldehydu. Jeżeli przewiduje się spokojny przebieg polikondensacji z udziałem formaldehydu, to należy wtedy stosować chłodnicę tylko spiralną. Gdy polikondensacja przebiega silnie egzotermicznie, wówczas w przypadku większej ilości substratów wskazane jest mieszanie mechaniczne. Mieszać należy również wtedy, gdy układ substratów jest wielofazowy. Podczas prowadzenia reakcji polikondensacji o charakterze silnie egzotermicznym (np. polikondensacja formaldehydu z fenolem) przy użyciu większej ilości substratów należy mieć uprzednio przygotowane naczynie z zimną wodą, w którym zanurza się kolbę w celu zahamowania zbyt gwałtownego przebiegu reakcji. Wskazane jest wtedy stosowanie kolb reakcyjnych z dobrego gatunku szkła. W przytoczonych tu przepisach ilości substratów są tak małe, że stosowanie tego rodzaju chłodzenia jest zbyteczne.

Jeżeli chcemy uzyskać maksymalny ciężar cząsteczkowy polikondensatu to stosujemy, w myśl prawa równowagi, usuwanie produktów ubocznych. Tak więc podczas polikondensacji, w której zachodzi wydzielanie lotnych produktów ubocznych, takich jak np. H_2O, HCl, NH_3, należy stosować w ostatnim stadium reakcji zmniejszone ciśnienie. Reguła powyższa nie zawsze obowiązuje, gdyż np. polikondensacja fenolu z formaldehydem przebiega wystarczająco daleko, mimo nieusuwania wody ze środowiska reakcji, a to jedynie dzięki dużej stałej szybkości tego rodzaju reakcji.

Gdy zależy nam jednak na przeprowadzeniu reakcji polikondensacji możliwie do końca i na otrzymaniu produktów wielkocząsteczkowych nie zawierających wody, to wodę należy dokładnie usuwać, gdyż w przeciwnym razie powoduje ona zmętnienie żywicy (por. przepis na otrzymanie żywicy fenolowej lanej). Podczas usuwania wody lub innych ubocznych lotnych produktów polikondensacji należy pamiętać, że w czasie ich odsysania pod zmniejszonym ciśnieniem przebiega dalsza polikondensacja, której szybkość zależna jest od temperatury reakcji. Dlatego należy stosować możliwie małe ciśnienie, jednak bez przesady, aby nie spowodować strat substratów. Odwadnianie żywicy fenolowej lanej pod zbyt dużym

ciśnieniem, a tym samym i w zbyt wysokiej temperaturze, może doprowadzić do przedwczesnego utwardzenia żywicy w naczyniu, w którym zachodzi jej odwadnianie.

Niektóre polikondensaty, np. heksametylenodwuaminy i kwasu adypinowego (Nylon), wymagają w końcowej fazie polikondensacji usuwania wody pod ciśnieniem 1 mm Hg lub nawet mniejszym, gdyż w innym przypadku mają zbyt mały ciężar cząsteczkowy, co wpływa ujemnie na własności wytrzymałościowe gotowego produktu. Reasumując powyższe uwagi na temat usuwania produktów ubocznych reakcji polikondensacji, należy stwierdzić, że zależy to od typu reakcji, ściślej, od stałej szybkości reakcji.

Przebieg polikondensacji można obserwować ogólnie na podstawie wytrącania się żywicy z roztworu (np. polikondensacja fenoli z formaldehydem) lub gęstnienia roztworu aż do wytworzenia żelu (np. polikondensacja gliceryny z bezwodnikiem ftalowym).

Dokładna kontrola postępu polikondensacji polega na badaniu ciężaru cząsteczkowego produktu znanymi metodami, w każdym stadium reakcji.

Z kolei omówimy polimeryzację.

Polimeryzacją nazywamy reakcję, w której z dwu lub większej ilości cząsteczek powstaje nowa, większa, a jej ciężar cząsteczkowy jest wielokrotnością ciężaru cząsteczkowego związku wyjściowego, zwanego monomerem.

Istnieje wiele związków o wielokrotnych wiązaniach, podatnych do polimeryzacji. Analogicznie do omówionej poprzednio reakcji polikondensacji należy stwierdzić, że monomery zawierające jedno podwójne wiązanie mogą polimeryzować tylko na cząsteczki liniowe lub wskutek ubocznych reakcji — na cząsteczki w małym stopniu rozgałęzione.

Jeżeli monomer zawiera potrójne wiązanie lub wielokrotnie powtarzające się wiązania nienasycone, to polimeryzacja prowadzi najczęściej do otrzymania związku wielkocząsteczkowego, rozbudowanego w dwóch, a nawet trzech wymiarach.

W praktyce polimeryzację prowadzi się następującymi sposobami:

1. w masie,
2. w bloku,
3. perełkowo,
4. w rozpuszczalnikach
   a. rozpuszczających monomer i polimer,
   b. rozpuszczających tylko monomer,
5. w emulsji.

Polimeryzacja w masie jest najprostszym przykładem, oczywiście w tym znaczeniu, że przebiega ona stosunkowo łatwo, bez specjalnych komplikacji. Prowadzenie tego rodzaju polimeryzacji staje się

dopiero wtedy trudne, gdy zależy nam na uzyskaniu odpowiedniego, średniego stopnia polimeryzacji danego produktu.

Należy pamiętać, że każda polimeryzacja ma chrakter egzotermiczny i dlatego możność zatrzymania jej w pewnym określonym stadium zależy przede wszystkim od stopnia jej egzotermiczności. W czasie polimeryzacji w masie lepkość monomeru stopniowo wzrasta, wskutek czego maleje możliwość odprowadzenia ciepła przez konwekcję. Monomer obecny jeszcze w półpłynnej masie wytwarza pęcherze spowodowane lokalnymi przegrzaniami, wskutek czego otrzymujemy produkt o strukturze gąbki.

Znacznie trudniej jest prowadzić polimeryzację w bloku, tzn. w ten sposób, żeby otrzymać polimer fizycznie jednorodny, np. bloki polimetakrylanu metylu, mające zastosowanie jako szkło organiczne.

Warunkiem nieodzownym w danym przypadku jest zachowanie w czasie reakcji odpowiedniego harmonogramu wzrostu temperatury.

Ilość dodanego katalizatora polimeryzacji musi być ściśle dobrana. Za małe ilości katalizatora powodują przewlekanie reakcji na czas zbyt długi, za duże znów powodują przesadne przyspieszenie reakcji, przy czym mogą się wytworzyć pęcherze dyskwalifikujące produkt pod względem jednorodności fizycznej.

Najkorzystniej jest prowadzić polimeryzację blokową w naczyniach o takich kształtach, w których stosunek powierzchni ścianek do masy reakcyjnej jest jak największy. Łatwiej więc jest dobrze spolimeryzować pewną masę monomeru na fizycznie jednorodną, cienką szybę, niż „gruby" prostopadłościan.

Należy pamiętać, że łaźnia, w której jest zanurzone naczynie reakcyjne, musi mieć w każdej chwili żądaną temperaturę i powinna być dobrze mieszana, aby wymiana ciepła przebiegała bez żadnych zakłóceń. Najkorzystniej jest stosować w tych przypadkach łaźnię z automatycznym termoregulatorem.

Polimeryzacja perełkowa jest pewną odmianą polimeryzacji blokowej. W danym przypadku bowiem zależy nam na uzyskaniu odpowiedniej średnicy perełek, które traktując indywidualnie, stanowią „małe bloki". W związku z tym, podobnie jak w poprzednio opisanych polimeryzacjach, stosuje się do tego typu polimeryzacji katalizatory rozpuszczalne w monomerze, a uzyskanie perełek osiąga się przez rozproszenie monomeru w jakimś ośrodku dyspergującym, najczęściej w wodzie. Aby jednak spowodować kropelkowe lub perełkowe rozproszenie monomeru trzeba stosować energiczne mieszanie (zwykle mieszadło powinno mieć co najmniej 500 obr/min) oraz środki emulgujące lub koloidy ochronne.

Na końcowy efekt polimeryzacji, tj. na kształt perełek, wpływa w sposób bardzo istotny występowanie przeszkód na drodze ich wirują-

cego ruchu. Należy więc raczej unikać pomiaru temperatury przez bezpośrednie zanurzenie termometru w cieczy reakcyjnej. Lepiej jest założyć, że różnica temperatury między łaźnią a środowiskiem reakcji wynosi 3—5° i uwzględniając taką poprawkę umieścić termometr w łaźni. Termometr może być przyczyną zarówno zbijania się perełek w bezkształtną masę, jak też może powodować ich deformację.

Jako środki dyspergujące stosuje się zarówno koloidy liofobowe, np. aktywny węglan magnezowy (por. polimeryzacja perełkowa metakrylanu metylu), jak i koloidy liofilowe, np. żelatynę, skrobię, polialkohol winylowy. Oprócz tego stosuje się substancje emulgujące, jak np. mydła tłuszczowe, żywiczne, mersolany, metylocelulozę itp. Często stosuje się odpowiednie kombinacje emulgatorów z koloidami ochronnymi.

Istnieje ogólna reguła, że im większa jest ilość emulgatora lub koloidu ochronnego, tym mniejszy jest wymiar otrzymanych perełek polimeru.

W związku z techniką polimeryzacji perełkowej należy jeszcze wspomnieć, że wszelkie przerwy w mieszaniu choćby najkrótsze, zwłaszcza w okresie, kiedy perełki przechodzą przez stan półpłynny — lepki, prowadzą zwykle do nieodwracalnego zjawiska zbicia się ich w bezkształtną masę.

Polimeryzacja w rozpuszczalnikach, które rozpuszczają zarówno monomer, jak i polimer, rzadko bywa stosowana w praktyce. Stosuje się ją głównie do badań naukowych nad wpływem rodzaju rozpuszczalnika na stopień polimeryzacji produktu. Ograniczone stosowanie tego typu polimeryzacji jest spowodowane trudnością usunięcia rozpuszczalników z gotowego polimeru. W czasie odpędzania rozpuszczalnika na ciepło zarówno pod normalnym ciśnieniem, jak i pod ciśnieniem zmniejszonym, polimer przechodzi w strukturę gąbczastą, a w poszczególnych „pęcherzach" pozostają pary tak rozpuszczalnika, jak i monomeru, bardzo trudno dyfundujące przez ścianki poszczególnych „baniek". Można jednak znaleźć sposób ułatwiający w pewnym stopniu ominięcie tego rodzaju trudności. Należy mianowicie wytrącić polimer z jego roztworu. Tak postępując można np. z roztworu polistyrenu polimeryzowanego w etylobenzenie wytrącić polimer etanolem i z kolei produkt poddać suszeniu. Taka metoda postępowania ułatwia suszenie, aczkolwiek nie usuwa wyżej wspomnianych trudności całkowicie.

Należy pamiętać, że wytrącanie polimeru z jego roztworu prowadzi się najczęściej w sposób następujący: do dużego nadmiaru silnie mieszanego rozpuszczalnika, który tworzy jednorodny roztwór z rozpuszczalnikiem użytym do polimeryzacji i monomerem, należy wlewać roztwór polimeru bardzo wolno, a jeszcze lepiej wkraplać. Unika się wtedy w znacznym stopniu zbijania polimeru na duże kawałki. Polimeryzacja w rozpuszczalniku, z którego w miarę postępu reakcji wytrąca się polimer,

bywa często stosowana. Polega ona na rozpuszczeniu monomeru z dodatkiem katalizatora w odpowiednim rozpuszczalniku i na ogrzewaniu z mieszaniem lub bez mieszania w odpowiedniej temperaturze. Wytrącający się samorzutnie polimer może mieć postać grudek porowatych lub bardzo puszystego, lekkiego osadu. Jeżeli rozpuszczalnik jest trudno lotny (np. olej parafinowy w przypadku polimeryzacji w nim metakrylanu metylu) stosuje się jego wymywanie z osadu jakimś lekkim rozpuszczalnikiem, nie rozpuszczającym polimeru (w przytoczonym przykładzie lekką benzyną), a następnie produkt poddaje się suszeniu, najlepiej w suszarce próżniowej unikając zbyt wysokiej temperatury, aby nie spowodować stopienia polimeru.

Polimeryzacja w emulsji jest jak gdyby typem polimeryzacji pośredniej między polimeryzacją perełkową a polimeryzacją w rozpuszczalniku. Analogia do polimeryzacji perełkowej polega na zdyspergowaniu monomeru; dyspersja w tym przypadku prowadzi aż do koloidalnego rozproszenia. Analogia do drugiej metody polega na tym, że aktywacji ulegają przede wszystkim te cząsteczki, które w minimalnym stężeniu stanowią z czynnikiem dyspergującym właściwy roztwór. To właśnie jest przyczyną, że jako katalizatory polimeryzacji emulsyjnej stosuje się niemal wyłącznie związki rozpuszczalne w wodzie, jak np. nadtlenek wodoru, nadsiarczany, nadborany itp.

W celu dobrego zemulgowania należy na ogół stosować stałe i intensywne mieszanie, zwłaszcza gdy emulsja ma silną tendencję do rozwarstwiania się. Samo mieszanie, rzecz jasna, rzadko kiedy pozwala na uzyskanie właściwej emulsji, stosuje się więc emulgatory, typów wymienionych w opisie polimeryzacji perełkowej. Duży wpływ na ułatwienie zemulgowania ma pH środowiska reakcji. Odczyn obojętny albo słabo zasadowy sprzyja na ogół lepszemu zdyspergowaniu, odczyn kwaśny zaś prowadzi do koagulacji emulsji.

Jeżeli chcemy wyodrębnić polimer z emulsji, to w laboratorium stosuje się najczęściej koagulację przez zakwaszenie emulsji jakimś lotnym kwasem, np. octowym. Wytrąconą bezkształtną masę poddaje się wygniataniu w wodzie w celu odmycia kwasu, emulgatora, katalizatora i poddaje się ją suszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze nieco wyższej niż temperatura mięknienia polimeru.

Zawarte w niniejszym rozdziale uwagi i wskazówki nie wyczerpują wszystkich podstawowych wiadomości na ten temat. Są one ujęte przede wszystkim w sposób ułatwiający opanowanie przytoczonych przykładów reakcji polimeryzacji i polikondensacji.

Bardziej wyczerpujące dane na temat reakcji polimeryzacji i polikondensacji, jak również przykłady i przepisy otrzymywania produktów

polimeryzacji i polikondensacji może czytelnik znaleźć w bardzo licznych pracach monograficznych i patentowych oraz w specjalnych podręcznikach, jak np.: [C. A. Redforn, A. Allcott, Experimental Plastics for Students, London, 1949; G. F. D. Alelio, Experimental Plastics and Synthetic Resins. New York, 1946; G. C. Pietrow, B. H. Rutkowskij, I. P. Łosiew, Tiechnologija sintieticzeskich smoł i płasticzeskich mass, Moskwa, 1946].

316. PARAFORMALDEHYD

Opracowała H. Niebojewska

$$n\mathrm{HCHO\ aq} \longrightarrow \mathrm{H(HCHO)}n \cdot \mathrm{OH}$$

Odczynniki		Aparatura	
Formalina 35-proc.	1 kg	Kolba kulista z szeroką szyją	1,5 l
		Chłodnica Liebiga	
		Kolba stożkowa	750 ml
		Mieszadło	
		Lejek sitowy	
		Łaźnia wodna	
		Eksykator próżniowy	
		Kolba ssawkowa	500 ml
		Parownica porcelanowa	250 ml

Kolbę kulistą poj. 1,5 l, z możliwie szeroką i krótką szyją, łączy się rurką z chłodnicą Liebiga. W kolbie umieszcza się 1 kg (11,6 mola) 35-proc. formaliny (*1*) i ogrzewając na łaźni wodnej do temp. 65° oddestylowuje do odbieralnika 600 g cieczy. Po oziębieniu pozostałości odłącza się chłodnicę (naczynie umieszcza się w zimnej wodzie o temp. 5—10°) i zakłada wolno obracające się mieszadło szklane. W tej temperaturze miesza się mieszaninę reagującą w ciągu 48 godz. Z powstałej w tym czasie gęstej papki odsącza się paraformaldehyd (*2*) na lejku sitowym i przemywa zimną destylowaną wodą (*3*). Osad przekłada się do parownicy porcelanowej i suszy w temperaturze pokojowej w eksykatorze próżniowym.

Wydajność: 120—140 g (34—40% wyd. teor.).

Jest to biały, bezpostaciowy proszek prawie nierozpuszczalny w zimnej wodzie, alkoholu i eterze. W gorącej wodzie rozpuszcza się ulegając depolimeryzacji. Jego *tt.* waha się w granicach 164—172°.

Uwagi

1. Roztwór formaldehydu można stężyć za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

2. Paraformaldehyd jest mieszaniną polimerów zawierającą 93—99% formaldehydu. Handlowy paraformaldehyd zawiera 95% formaldehydu.

3. Przesącz oddzielony od osadu, roztwór pozostały po przemyciu

paraformaldehydu i roztwór oddestylowany na początku stanowią rozcieńczone roztwory formaldehydu, które można przerobić na sześciometylenoczteroaminę (urotropinę) wprowadzając do chłodzonej cieczy amoniak z butli i mieszając zawartość naczynia.

Metody otrzymywania

Paraformaldehyd można otrzymać ochładzając stopniowo od temp. 65° do temp. 15° wodny roztwór zawierający 55—65% formaldehydu i 10 do 15% alkoholu metylowego. Suchy produkt otrzymany w ten sposób zawiera 93,2% formaldehydu [E. Naujöks, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, pat. am. 2092422 (1937)]. Aby go otrzymać Fuchs i Naujöks [pat. am. 1948069 (1934)] stężali formaldehyd destylując go z cieczami organicznymi (np. octanem etylu), które tworzą z wodą niskowrzące azeotropy

317. PARALDEHYD

Opracowała H. Niebojewska

$$3\ CH_3CHO \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3CHO)_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd octowy (patrz 255)	100 g	Kolba stożkowa	1 l
Chlorek wapniowy	20 g	Rozdzielacz	250 ml
Kwas siarkowy stęż.	1 g	Łaźnia wodna	
Lód		Chłodnica kulkowa	
		Kolba destylacyjna	100 ml
		Odbieralnik	100 ml

Świeżo przedestylowany aldehyd octowy (*tw.* 21°) wprowadza się do kolby stożkowej poj. 1 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Kolbę z aldehydem ziębi się wodą z lodem, a przez chłodnicę przepuszcza możliwie szybki strumień zimnej wody. Z góry przez chłodnicę dodaje się kroplami 1 g stęż. H_2SO_4. Reakcja polimeryzacji jest egzotermiczna i mieszanina wrze. Po ukończeniu reakcji zawartość naczynia reakcyjnego przelewa się do rozdzielacza i przemywa kilkakrotnie wodą w celu oddzielenia niezmienionych substratów. Paraldehyd nie rozpuszcza się w wodzie. Resztki wody usuwa się przez osuszenie chlorkiem wapniowym.

Suchy paraldehyd destyluje się, zbierając frakcję w granicach temp. 122—124°.

Wydajność: 75 g (75% wyd. teor.).

Paraldehyd jest to ciecz o charakterystycznym zapachu, słabo rozpuszcza się w wodzie, bardzo dobrze zaś — w alkoholu i eterze. Nie wykazuje własności aldehydów (*1*).

Uwagi

1. Paraldehyd zawierający mały dodatek (kilka kropli) kwasu siarkowego, ogrzewany na łaźni wodnej, depolimeryzuje się na aldehyd octowy, który po przepuszczeniu przez deflegmator i chłodnicę wodną można zebrać w odbieralniku.

Przepuszczając gazowy chlorowodór przez eterowy roztwór aldehydu octowego można otrzymać stały tetramer-metaldehyd.

Metody otrzymywania

Paraldehyd otrzymuje się polimeryzując aldehyd octowy kwasem siarkowym. Można go również otrzymać nasycając bezw. aldehyd octowy dwutlenkiem siarki i pozostawiając mieszaninę w temperaturze pokojowej w ciągu 8 dni. [Geuther, Cartmell, Ann. **112**, 16 (1859)].

318. CHLOROWANY POLICHLOREK WINYLU

Opracował St. Porejko

Odczynniki		Aparatura	
Polichlorek winylu sproszkowany	20 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Czterochloroetan	250 ml	Chłodnica zwrotna	
Metanol	500 ml	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Aceton	50 ml	2 płuczki	250 ml
Chlor z butli		Łaźnia wodna	
Kwas siarkowy stęż.		Lampa kwarcowa	
		Zlewka	600 ml
		Lejek sitowy ϕ 10 cm	
		Kolba ssawkowa	500 ml

Do kolby kulistej z trzema szyjami, umieszczonej na łaźni wodnej wsypuje się 20 g polichlorku winylu i dolewa 250 ml czterochloroetanu. Uruchamia się mieszadło i ogrzewa łaźnię do temp. 95°. Z chwilą gdy utworzy się jednorodny roztwór, studzi się łaźnię do temp. 70° (*1*) i przepuszcza chlor wprowadzając go rurką dochodzącą do dna kolby. Między butlą z chlorem a kolbą ustawia się dwie płuczki, przy czym pierwsza, pusta, jest połączona wlotem z bełkotką, druga, wypełniona kwasem siarkowym, połączona jest wlotem z butlą z chlorem. W czasie chlorowania należy naświetlać kolbę lampą kwarcową z odległości 30 cm.

Stopień schlorowania bada się następująco: zatrzymując na chwilę mieszadło i przepływ chloru pobiera się z kolby ok. 1 ml roztworu, wlewa się go do probówki i dodaje 2 ml metanolu. Wytrącony bezkształtny osad dekantuje się i traktuje 2 ml acetonu. Jeżeli po wytrząśnięciu osad rozpuszcza się całkowicie, należy uważać chlorowanie za skończone. W prze-

ciwnym przypadku chlorowanie prowadzi się dalej. Przeciętny czas chlorowania wynosi 3,5 godz. Po ukończeniu reakcji studzi się zawartość kolby i wlewa cienkim strumieniem do zlewki poj. 600 ml, zawierającej 250 ml metanolu, przy czym należy energicznie mieszać.

Wytrącony osad dekantuje się, zadaje 200 ml metanolu i lekko wygniata. Osad sączy się na lejku sitowym, wyciska i suszy w suszarce próżniowej w temp. 50°.

Wydajność: 26 g.

Otrzymany chlorowany polichlorek winylu ma postać białych, bezpostaciowych grudek, rozpuszcza się dobrze w acetonie i octanie etylu. Chlorowany polichlorek winylu bywa używany jako tworzywo powłokowe wysoce odporne na działanie chemikaliów.

Uwagi

1. Przekroczenie temp. 70° w czasie chlorowania może doprowadzić do koagulacji roztworu i wytworzenia się produktu nierozpuszczalnego w acetonie.

Metody otrzymywania

Patrz rozdz. XL.

319. POLIMERYZACJA PEREŁKOWA METAKRYLANU METYLU

Opracował St. Porejko

Odczynniki		Aparatura	
Metakrylan metylu	20 g	Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Węglan magnezowy aktywny	1,8 g	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Kwas siarkowy stęż.	30 g	Chłodnica zwrotna	
Nadtlenek benzoilu	0,09 g	Lejek z dnem porowatym G1	⌀ 6 cm
		Kolba ssawkowa	500 ml
		Łaźnia wodna	

Do kolby kulistej z trzema szyjami wprowadza się 1,8 g aktywnego węglanu magnezowego (*1*), 100 ml wody destylowanej oraz 20 g metakrylanu metylu, w którym uprzednio rozpuszczono 0,09 g nadtlenku benzoilu (*2*).

Po uruchomieniu mieszadła (*3*) ogrzewa się kolbę na łaźni wodnej do temp. 75—80°. Po 3 godz. ogrzewania w tej temperaturze doprowadza się łaźnię do wrzenia i w dalszym ciągu miesza zawartość kolby w ciągu 1,5 godz.

Otrzymane „perełki" odsącza się na lejku z dnem porowatym i przemywa 5-proc. kwasem siarkowym aż do zaniku wydzielania się dwu-

tlenku węgla powstającego z rozkładu węglanu magnezowego. Perełki przemywa się wodą destylowaną aż do odczynu obojętnego.

Produkt ma postać drobnych kuleczek białych, matowych lub przeświecających, rozpuszcza się w acetonie, nie rozpuszcza w benzenie i benzynie. Po odpowiedniej obróbce stosuje się go do kształtowania odlewem wtryskowym, lub w protetyce dentystycznej. W obu przypadkach musi on mieć odpowiedni stopień polimeryzacji.

Uwagi

1. Węglan magnezowy musi być aktywny, na przykład taki jaki używany jest jako napełniacz do gumy. Inne rodzaje węglanu magnezowego na ogół nie dają dobrych wyników.

2. Nadtlenek benzoilu należy odważyć dokładnie na wadze analitycznej.

3. Mieszadło powinno działać bez żadnej przerwy i obracać się możliwie szybko.

Metody otrzymywania

Patrz rozdz. **XL.**

320. POLIMERYZACJA METAKRYLANU METYLU W OLEJU PARAFINOWYM

Opracował St. Porejko

Odczynniki		Aparatura	
Metakrylan metylu	25 g	Kolba stożkowa	200 ml
Olej parafinowy czysty	75 g	Lejek sitowy ϕ 8 cm	
Benzyna lekka	200 g	Chłodnica zwrotna 4-kulkowa	
Nadtlenek benzoilu	0,1 g	Łaźnia wodna	

W kolbie stożkowej poj. 200 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i sięgający prawie do dna termometr, umieszcza się 25 g metakrylanu metylu, w którym uprzednio rozpuszczono 0,1 g nadtlenku benzoilu (patrz uwaga *2* prep. **319**), następnie dolewa się 75 g oleju parafinowego. Obie ciecze miesza się aż do rozpuszczenia i ogrzewa na łaźni wodnej w temp. 80—85° w ciągu 7—8 godz. Wydzielony w oleju polimer odsącza się na lejku sitowym i przemywa kilkakrotnie lekką benzyną. Następnie suszy się w suszarce próżniowej w temp. 50°.

Wydajność: 22 g.

Produkt ma postać białego, puszystego proszku. Po rozpuszczeniu stosuje się jako tworzywo powłokowe (lakiery).

Metody otrzymywania

Patrz rozdz. **XL.**

321. SIARCZEK POLIETYLENU
(tiokol)

Opracował J. Ciechanowski

$$[ClCH_2 \cdot CH_2Cl]_x \xrightarrow{Na_2S_4} HSCH_2CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdots S \cdot S \cdot CH_2CH_2SH$$

Odczynniki

Czterosiarczek sodowy, roztwór 40-proc.	218 g
Chlorek magnezowy	7 g
Chlorek etylenu	39 g
Kwas octowy 5-proc.	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Chłodnica zwrotna
Wkraplacz

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, w których znajdują się termometr, chłodnica zwrotna i wkraplacz, wlewa się 218 g 40-proc. roztworu czterosiarczku sodowego (*1*) oraz roztwór 7 g chlorku magnezowego w 10 ml wody. Zawartość kolby ogrzewa się do temp. 75—78°, po czym powoli dodaje się po kropli 39 g (ok. 0,4 mola) chlorku etylenu z szybkością ok. 30 kropli na minutę. Po dodaniu całkowitej ilości chlorku etylenu mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu ok. 5 godz. Następnie po ostygnięciu roztwór w kolbie lekko zakwasza się 5-proc. roztworem kwasu octowego do pH 4—6. Kolbę pozostawia się w spokoju aż wytworzony stały osad osiądzie na dnie, po czym zlewa się ciecz znad osadu a osad wymywa czterokrotnie wodą, biorąc za każdym razem po 250 ml wody destylowanej i dekantuje. Osad odsącza się i suszy w temp. 50° najlepiej w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem (*2*).

Wydajność: ok. 50 g (ok. 80% wyd. teor.).

Siarczek polietylenu jest to żółtawa masa o charakterystycznym zapachu. Wygląd jej przypomina gumę. Produkt jest odporny na działanie różnych rozpuszczalników organicznych, w szczególności — na działanie węglowodorów alifatycznych.

Uwagi

1. Roztwór czterosiarczku sodowego przygotowuje się przez gotowanie roztworu 65 g siarczku sodowego w 230 ml wody z 26 g siarki.

2. W celu otrzymania masy o konsystencji stałej i elastycznej produkt należy przerobić na walcarce do gumy.

Metody otrzymywania

Siarczek polietylenu otrzymuje się z chlorku etylenu i wielosiarczku sodowego [J. C. Patric, Modern Plastics, **14** 96 **(1936)**; Chem. Zentr. **1937**, I, 1360; T. F. Harragan, India Rubber, **95**, 38 **(1936)**; Chem. Zentr.

1937, I, 2480; N. Drosdow, Chemiker Ztg. **60**, 781 **(1936)**; W. A. Komarow, Kautschuk, **11**, 224 **(1935)**].

322. POLIMERYZACJA STYRENU W MASIE

Opracował St. Porejko

Odczynniki		Aparatura	
Styren (patrz 272 i 276)	10 g	Rurka ze szkła trudno topliwego (do oznaczeń Cariusa)	
Nadtlenek benzoilu	0,1 g	Łaźnia olejowa	
Benzen	50 g	Kolba ssawkowa	500 ml
Alkohol etylowy	100 g	Zlewka	600 ml
		Lejek sitowy ∅ 5 cm	

Nadtlenek benzoilu w ilości 0,1 g (patrz uwaga 2 prep. **319**), rozpuszcza się w 10 g styrenu i roztwór wlewa się do rury, używanej do oznaczeń Cariusa. Następnie zatapia się rurę na wysokości ok. 20 cm od menisku styrenu. Rurę ustawia się pionowo w łaźni olejowej i ogrzewa w ciągu 3 godz. w temp. 180°, później w ciągu 2 godz. w temp. 200°.

Po ostudzeniu obcina się zatopiony koniec rury, dolewa 50 g benzenu, zatyka zwykłym korkiem i wytrząsa aż do rozpuszczenia polistyrenu. Następnie benzenowy roztwór, silnie mieszając, wlewa się bardzo wolno do zlewki zawierającej 100 g alkoholu etylowego. Wytrącony polimer sączy się na lejku sitowym i suszy na parowniczce porcelanowej w próżni w temp. 80°.

Wydajność: ok. 9 g (ok. 90% wyd. teor.).

Otrzymany polistyren ma postać twardej, białej, gąbczastej masy. Rozpuszcza się dobrze w węglowodorach.

Metody otrzymywania

Patrz rozdz. **XL**.

323. DEPOLIMERYZACJA POLISTYRENU

Opracował St. Porejko

Odczynniki		Aparatura	
Polistyren	25 g	Kolba destylacyjna	100 ml
Hydrochinon	0,2 g	Chłodnica Liebiga	40 cm
		Kolba kulista	50 ml
		Deflegmator Vigreux	30 cm
		Łaźnia ze stopem Wooda lub piaskowa	

25 g rozdrobnionego polistyrenu umieszcza się w kolbie destylacyjnej poj. 100 ml. Szyjkę kolby zamyka się korkiem, przez który wprowadzono

termometr sięgający prawie do dna, a boczną rurkę kolby łączy się z chłodnicą Liebiga. Kolbę ogrzewa się do temp. 320—330° na łaźni piaskowej lub ze stopem Wooda tak długo, aż przestanie destylować styren.

W surowym styrenie rozpuszcza się 0,2 g hydrochinonu i destyluje się pod zwykłym ciśnieniem, stosując deflegmator Vigreux. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 145—147°.

Wydajność: ok. 22,5 g (ok. 90% wyd. teor.).

Metody otrzymywania

Patrz rozdz. **XL.**

324. ŻYWICA MOCZNIKOWA PIANKOWA

Opracował St. Porejko

Odczynniki		Aparatura	
Mocznik	18 g	Kolba z trzema szyjami	250 ml
Formalina 30-proc.	50 ml	Chłodnica zwrotna spiralna	
Gliceryna	1 g	Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Wodorotlenek sodowy	10 g	Termometr 100° z podziałką co 0,1°	
Kwas mrówkowy	10 g	Mała trzepaczka do ubijania piany	
Nekal (α-naftalenosulfonian butylowy)	2 g	Parownica porcelanowa ⌀ 10 cm	
Rezorcyna	0,4 g	Kolba stożkowa	25 ml
Kwas fosforowy 60-proc.	2 g		

A. Przygotowanie żywicy mocznikowo-formaldehydowej

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 15 g mocznika, 50 ml 30-proc. formaliny zobojętnionej od kwasu i 1 g gliceryny. Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni powietrznej do wrzenia w ciągu 15 min. (temp. 97,4—97,8°), przy czym tworzy się żółtawy syrop. Odczyn bada się papierkiem uniwersalnym i sprowadza pH do wartości 4,5—5 dodając kroplami 10-proc. roztwór wodny kwasu mrówkowego. Następnie silnie mieszając utrzymuje się mieszaninę w temperaturze wrzenia tak długo, dopóki pobrana próbka ostudzona do temp. 20° nie zmętnieje po rozcieńczeniu jej pięciokrotną ilością wody.

Po osiągnięciu tego stanu do kolby dodaje się 2,5 ml 50-proc. wodnego roztworu mocznika i prowadzi się reakcję jeszcze w ciągu kilku minut (*1*) aż do chwili, gdy próbka ostudzona do temp. 20° zmętnieje po rozcieńczeniu jej 1,5-krotną ilością wody. Skoro reakcja polikondensacji osiągnęła ten stan, należy natychmiast zobojętnić zawartość kolby (pH = 7), stosując do tego celu 10-proc. roztwór NaOH.

Zawartość kolby powinna mieć postać rzadkiego, żółtawego syropu (*2*).

B. Przyrządzanie mieszaniny pieniącej i żywicy piankowej

Do kolby stożkowej poj. 25 ml wprowadza się 2 g Nekalu, 0,325 rezorcyny, 1,8 g 60-proc. kwasu fosforowego i 4,5 ml wody destylowanej. Zawartość kolby miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia składników.

Do parownicy wlewa się 3 ml mieszaniny pieniącej, dodaje 5—6 kropli wody destylowanej i ubija się pianę, za pomocą małej trzepaczki. Do dobrze ubitej piany dodaje się 30 ml uprzednio przygotowanej żywicy i 15 ml wody destylowanej. W dalszym ciągu ubija się zawartość parownicy aż do utworzenia jednorodnej trwałej piany, o możliwie najdrobniejszym rozproszeniu pęcherzyków powietrza. Następnie przenosi się pianę do małego pudełeczka kartonowego, wypełniając je pianą po brzegi. Foremkę pozostawia się na powietrzu w ciepłym, przewiewnym miejscu na przeciąg 4 dni. Produkt ma wygląd białej, subtelnie porowatej masy, jest kruchy i nierozpuszczalny.

Piankowa żywica mocznikowa znajduje zastosowanie jako izolator termiczny i akustyczny.

Uwagi

1. Przedłużenie czasu polikondensacji uniemożliwia później otrzymanie dobrej żywicy piankowej. Zbyt krótko prowadzona polikondensacja daje trudno twardniejącą pianę ulegającą łatwo koagulacji.

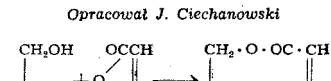
2. Przygotowany roztwór żywicy mocznikowej można przechowywać do 3 miesięcy.

Metody otrzymywania

Patrz rozdz. **XL.**

325. MALEINIAN GLIKOLU

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki		Aparatura	
Glikol etylenowy (patrz 206)	31 g	Kolba kulista	250 ml
Bezwodnik maleinowy	26 g	Chłodnica Liebiga	
Azot z butli		Łaźnia olejowa	
Wiórki miedziane			
(lub 10-proc. roztwór pirogalolu)			
Nadtlenek benzoilu	0,02 g		

Do kolby kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w termometr (do 360°) i rurkę do doprowadzania gazu, sięgającą prawie do dna kolby i połączonej z chłodnicą Liebiga wprowadza się 31 g (0,5 mola) glikolu etyleno-

wego (świeżo przedestylowanego) i 26 g (ok. 0,26 mola) bezwodnika maleinowego. Przez ciecz przepuszcza się strumień azotu, nie zawierającego tlenu (*1*). Po usunięciu z kolby powietrza ogrzewa się ostrożnie masę reakcyjną wprost na siatce do temp. 210—220°. Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 2—4 godz., po czym studzi zawartość kolby ciągle przepuszczając azot. Po ostudzeniu wylewa się wytworzony maleinian glikolu.

Wydajność: ok. 35 g (ok. 94% wyd teor.).

Maleinian glikolu stanowi gęstą, żółtawą ciecz.

Wytworzenie żywicy: przygotowuje się roztwór 5 g maleinianu glikolu w mieszaninie 5 ml acetonu i 5 ml octanu amylowego. Do tego roztworu dodaje się 0,02 g nadtlenku benzoilu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej do temp. 110°. Można również pokryć powyższą mieszaninę płytką szklaną i ogrzać ją w suszarce do temp. 110°. Powstanie błonka nierozpuszczalna w zwykłych rozpuszczalnikach.

Uwagi

1. W celu uwolnienia azotu od tlenu przepuszcza się go przez wiórki miedziane ogrzane do temp. 305—350° lub przez 10-proc. roztwór pirogalolu i kolumnę osuszającą.

Jeśli reakcję wykonać w obecności tlenu, powstaje produkt stały o *tt.* 88—95°. Produkt ten po wysuszeniu nie rozpuszcza się w zwykłych rozpuszczalnikach i topi w temperaturze przekraczającej 250°.

Metody otrzymywania

Maleinian glikolu otrzymuje się przez estryfikację glikolu bezwodnikiem maleinowym [Vorländer, Ann. **280,** 191 (1894); Dorough, van Natta, J. Am. Chem. Soc. **54,** 761 (1932); Hill, J. Am. Chem. Soc **55,** 5043 (1933); Carothers, Arwin, J. Am. Chem. Soc. **51,** 2570 (1929)].

326. POLIADYPINIAN GLIKOLU

Opracował J. Ciechanowski

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \xrightarrow{ZnCl_2}$$

$$\xrightarrow{ZnCl_2} HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H-[O \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO]_n-OH$$

Odczynniki		Aparatura
Kwas adypinowy (patrz **261**)	73 g	Kolba kulista z dwiema szyjami 200 ml
Glikol etylenowy (patrz **206**)	34 g	Chłodnica zwrotna
Chlorek cynkowy bezw.	0,5 g	Chłodnica Liebiga
Chloroform		Łaźnia olejowa
Wodór lub azot (nie zawierający tlenu)		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
		Pompa próżniowa dająca ciśnienie 1 mm Hg lub mniejsze

W kolbie kulistej z dwiema szyjami, poj. 200 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę do doprowadzania gazu, umieszcza się 73 g (0,5 mola) kwasu adypinowego, 34 g (0,55 mola) glikolu etylenowego oraz 0,5 g bezw. chlorku cynkowego. Reakcję należy prowadzić w atmosferze wodoru (*1*) lub azotu nie zawierającego tlenu (*2*). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 2 godz. na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną od temp. 200 do 210°. Następnie zmienia się chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i ogrzewa przez dalsze 8 godz. oddestylowując resztki destylatu. Po upływie tego czasu zmniejsza się ciśnienie w aparaturze do 1 mm (lub niżej) i destyluje w dalszym ciągu w temp. ok. 200° tak długo, aż liczba kwasowa próbki masy reakcyjnej będzie równa zeru (*3*). Następuje to zazwyczaj po ok. 5—6 godz. ogrzewaniu. Oznaczanie kwasowości należy wykonywać co godzinę. Otrzymany produkt można przekrystalizować z chloroformu (*4*).

Wydajność: ok. 80 g.

Poliadypinian glikolu jest to czystobiała masa podobna do wosku. Po przekrystalizowaniu z chloroformu ma on postać krystaliczną; *tt.* 45° (zależna od sposobu ogrzewania).

Ester jest nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, trudno rozpuszczalny w acetonie i lod. kwasie octowym, a dobrze rozpuszczalny w zimnym benzenie.

Uwagi

1. Podczas pracy z wodorem należy zachować ostrożność z ogniem, aby uniknąć pożaru lub wybuchu.

2. Jeżeli do reakcji używa się azotu z butli, należy go uwolnić od tlenu przepuszczając przez płuczkę zawierającą roztwór 16,5 cz. podsiarczynu sodowego ($Na_2S_2O_4$), 13,3 cz. wodorotlenku sodowego i 4 cz. β-antrachinonosulfonianu sodowego w 100 cz. wody.

3. W celu oznaczenia liczby kwasowej pobiera się próbkę (1—2 g) za pomocą dokładnie zważonej bagietki, którą waży się ponownie dokładnie i na podstawie różnicy ciężaru oznacza się ilość pobranej substancji. Bagietkę z odważoną próbką wkłada się do kolby stożkowej poj. 250 ml, dodaje 75 ml acetonu i miesza aż do całkowitego rozpuszczenia próbki. Następnie dodaje się błękitu alkalicznego (0,2-proc. roztwór w 50-proc. wodnym roztworze alkoholu), wreszcie miareczkuję 1 n roztworem KOH do zmiany barwy na czerwoną.

4. Otrzymany produkt zawiera bardzo niewielką ilość (0,5%) chlorku cynkowego. Gdyby chodziło o otrzymanie zupełnie czystej substancji, surowy ester należy rozpuścić w chloroformie, roztwór przesączyć i krystalizować. Można również wytrącić ester z roztworu chloroformowego za pomocą eteru.

Metody otrzymywania

Poliadypinian glikolu otrzymuje się przez estryfikację glikolu kwasem adypinowym w obecności chlorku cynkowego [Carothers, Arwin, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2560 (1929)].

327. POLIAMID
(nylon)

Opracował J. Ciechanowski

$$HOOC \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH + H_2N \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2 \longrightarrow HOOC \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2 + H_2O \longrightarrow H-[NH \cdot (CH_2)_6 \cdot NH \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO]_n \cdot OH$$

Odczynniki		Aparatura	
Sześciometylenodwuamina	29 g	Kolba kulista	150 ml
Kwas adypinowy (patrz **261**)	36,5 g	Chłodnica zwrotna	
Wodór lub azot (nie zawierający tlenu)		Chłodnica Liebiga	
		Łaźnia olejowa	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
		Pompa próżniowa (1—2 mm Hg)	

Do kolby kulistej poj. 150 ml, zaopatrzonej w rurkę do doprowadzania gazu i chłodnicę zwrotną wsypuje się 29 g (0,25 mola) sześciometylenodwuaminy (*1*) i 36,5 g (0,25 mola) kwasu adypinowego. Kolbę napełnia się gazem obojętnym (2) i atmosferę tego gazu utrzymuje się przez cały czas trwania reakcji. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej aż do stopienia odczynników (powyżej temp. 200°) i przez dalsze 1,5—2 godz. utrzymuje temperaturę w granicach 190—200° (powyżej temperatury topnienia mieszaniny), tak aby masa była ciągle jednorodna.

Po upływie tego okresu czasu zamienia się chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i oddestylowuje wodę pod ciśnieniem 40—50 mm Hg utrzymując temperaturę masy nieco powyżej jej temperatury topnienia (w przybliżeniu 280—285°) w ciągu 4 godz. i w końcu — przez dalsze 4 godz. w temp. 285—290° utrzymując ciśnienie 1—2 mm Hg. Po oziębieniu pozostaje biała masa poliamidu.

Wydajność: ok. 55 g.

Nylon ma postać bezbarwnej masy bezpostaciowej, twardej i zbitej, o *tt.* 250° nierozpuszczalnej w wodzie i alkoholu. Rozpuszcza się on w fenolu, krezolach, ksylenolach oraz w bezw. kwasach mrówkowym i octowym jak również w formamidzie.

Poliamid ogrzany powyżej temperatury topnienia w obecności powietrza brunatnieje. Pali się z trudem i praktycznie może być uważany za substancję niepalną. Podczas palenia wydziela zapach przypominający

przypalony seler lub zielony bób. Nylon odporny jest na działanie alkaliów, ulega natomiast hydrolizie pod wpływem stężonych kwasów.

W odróżnieniu od octanów celulozy nylon nie rozpuszcza się ani w acetonie, ani w zimnym lod. kwasie octowym. Rozpuszcza się natomiast w gorącym kwasie octowym i po oziębieniu tworzy gęstą białą galaretę.

Nylon różni się tym od jedwabiu wiskozowego, że nie rozpuszcza się w roztworze izotiocyjanianu wapniowego w temp. 70°.

Wełny i lanital z odczynnikiem Millona dają zabarwienie ceglastoczerwone, natomiast nylon po zagotowaniu z tym odczynnikiem barwi go na kolor bladożółty.

Roztwór jodu wywołuje na nylonie brązowoczarne plamy, których nie można zmyć.

Próba wyciągnięcia włókna nylonowego. Bagietkę szklaną ogrzewa się w płomieniu palnika do temperatury dostatecznej do stopienia poliamidu, jednak nie tak wysokiej by go zwęglić. Gorącym końcem bagietki dotyka się poliamidu i wyciąga włókno.

Uwagi

1. Zamiast sześciometylenodwuaminy można zastosować również inne dwuaminy o długim łańcuchu. Produkt otrzymany przez kondensację etylenodwuaminy z kwasem adypinowym nie daje dobrych włókien.

2. W razie użycia wodoru jako gazu obojętnego należy postępować bardzo ostrożnie z ogniem, aby nie spowodować pożaru lub wybuchu.

W razie użycia azotu z butli należy go oczyścić od tlenu, którego zawartość musi być mniejsza od 0,03%. W tym celu przepuszcza się azot przez płuczkę z roztworem pochłaniającym tlen (porównaj uwagę 2 do preparatu — poliadypinian glikolu).

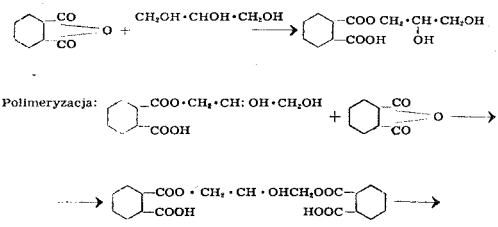
Metody otrzymywania

Nylon można otrzymać przez działanie kwasu adypinowego na sześciometylenodwuaminę bez rozpuszczalnika w atmosferze gazu obojętnego [W. H. Carothers (Du Pont), pat. am. 2130 523, Chem. Abstr. **1938**, 9498; pat. am. 2130948 Chem. Abstr. **1938**, 9519; W. V. Bergen, Rayon Textile Monthly, **20**, 53 (1939); F. C. Wood, J. Textile Inst. **30**, 142 (1939); E. v Garner, Silk J. Rayon Wld. **1943**, 19 N 226, 18].

W przemyśle nylon otrzymuje się przez ogrzewanie do temp. 218° sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego w roztworze techn. ksylenu w atmosferze azotu, albo przez ogrzewanie do temp. 290° adypinianu sześciometylenodwuaminy z octanem sześciometylenodwuaminy w autoklawie w atmosferze azotu.

328. FTALAN GLICERYNY I GLIPTAL

Opracował J. Ciechanowski



Odczynniki

Bezwodnik ftalowy	74 g
Gliceryna	31 g

Aparatura

Zlewka	250 ml
Termometr 360°	
Mieszadło mechaniczne	
Łaźnia olejowa lub łaźnia metalowa	

Do zlewki poj. 250 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczonej na łaźni olejowej lub metalowej, wsypuje się 74 g (0,5 mola) bezwodnika ftalowego i wlewa 31 g (0,34 mola) gliceryny (*1*). Uruchamia się mieszadło i temperaturę łaźni podnosi stopniowo, aż masa osiągnie temp. 230°, co trwa ok. 45 min. Reakcja jest ukończona wówczas, gdy próbka masy po oziębieniu daje produkt twardy i kruchy. Masę wlewa się do płaskiego naczynia blaszanego i kruszy na kawałki.

Wydajność ok. 80—90 g.

Ftalan glicerynowy tworzy bezbarwną, twardą, kruchą masę, która daje się zetrzeć na proszek. Jego własności fizyczne zależne są od stopnia polimeryzacji. Temperatura mięknienia tej substancji powinna zawierać się w granicach 80—95°. Rozróżnia się trzy stadia polimeryzacji: stadium *A* — żywica topliwa, rozpuszczalna w acetonie i nieodporna na działanie wody; stadium *B* — żywica topliwa nierozpuszczalna w acetonie i niewrażliwa na działanie wody; stadium *C* — żywica nietopliwa, nierozpuszczalna i niewrażliwa na działanie wody. Podczas silnego ogrzewania ftalan glicerynowy rozkłada się wytwarzając biały nalot bezwodnika ftalowego. Ftalan glicerynowy służy do sklejania mikanitu oraz do wyrobu lakierów.

Uwagi

1. Podczas estryfikowania gliceryny bezwodnikiem ftalowym przy stosunku molowym odczynników 1 : 2 początkowo estryfikuje się tylko jedna grupa wodorotlenowa gliceryny (α) i powstaje flalan jednoglicerynowy. Reakcja przebiega dalej z dużą szybkością i następnie powstaje α, γ-dwuftalan glicerynowy. W końcu tworzą się łańcuchowe cząsteczki poliestru.

Metody otrzymywania

Ftalan gliceryny otrzymuje się z gliceryny i bezwodnika ftalowego [Smith, J. Soc. Chem. Ind. **20**, 1075 (**1901**); Chem. Zentr. **1902**, I, 136. Arsem, pat. am. 1098776—777, Chem. Abstr. **8**, 2816 (1914); Callahan pat. am. 1108329—332, Chem. Abstr. **8**, 3506 (1914)].

329. ŻYWICA FENOLOWA LANA

Opracował St. Porejko

Odczynniki		Aparatura	
Fenol (patrz 153 i 162)	84 g	Chłodnica powietrzna	
Formalina, 33-proc.	94 g	Kolba kulista	500 ml
Amoniak, roztwór 25-proc.	6 g	Kolba destylacyjna	200 ml
Woda destylowana	18 g	Chłodnica zwrotna	
		Parownica porcelanowa ϕ 12 cm	

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 84 g fenolu (*1*), 94 g 33-proc. formaliny, 6 g 25-proc. amoniaku i 18 g wody destylowanej. Następnie ogrzewa się przezroczysty roztwór w kolbie na łaźni wodnej aż do zmętnienia, co nastąpić powinno po upływie 15—20 min. od chwili zagotowania wody w łaźni. Następnie należy dalej ogrzewać w temp. wrzenia łaźni jeszcze w ciągu 25 min. W tym czasie zawartość kolby rozstawia się. Dolną warstwę jasnożółtą stanowi żywica, górna warstwa wodna jest nieco mętna. Po ostudzeniu zawartości kolby należy zlać górną warstwę, a żywicę przelać do parownicy i mieszając bagietką przemywać wodą aż do uzyskania odczynu obojętnego. Żywicę przenosi się do kolby destylacyjnej poj. 200 ml i poddaje odwadnianiu pod zmniejszonym ciśnieniem na łaźni wodnej. Temperatura odwadniania wynosi 40°, pod koniec — maksymalnie 60°. Zakończenie odwadniania poznaje się po całkowitym sklarowaniu żywicy (*2*) i niewydzielaniu się pęcherzyków pary wodnej.

Następnie ciepłą jeszcze żywicę przelewa się do probówek i ogrzewa w suszarce w ciągu kilku godzin w temp. 85° aż do jej utwardzenia.

Gotowa żywica powinna być jasnożółta, przezroczysta, bez pęcherzyków i zmętnień.

Wydajność żywicy: ok. 95 g.

Uwagi

1. Świeżo destylowany fenol daje jasną żywicę.

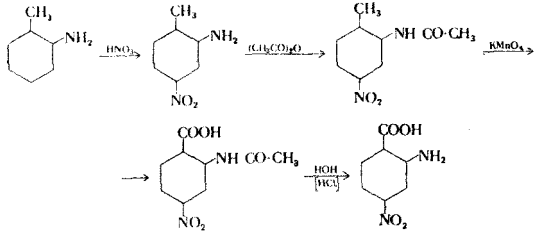
2. Stosowanie wyższych temperatur lub zbyt długie odwadnianie może spowodować przedwczesne utwardzenie żywicy. Niedokładne zaś odwodnienie powoduje otrzymanie mętnej żywicy po jej całkowitym utwardzeniu.

Metody otrzymywania

Patrz rozdz. **XL.**

330. KWAS 2-AMINO-4-NITROBENZOESOWY
(kwas p-nitroantranilowy)

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa



Odczynniki		Aparatura	
o-Toluidyna (patrz **188**)	30 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kwas siarkowy stęż.	550 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas azotowy stęż.	28 g	Wkraplacz	100 ml
Lód	600 g	Termometr (—10° +10°)	
Wodorotlenek sodowy	20 g	Zlewka	1,5 l
Bezwodnik octowy	30 g	Lejek sitowy	
Nadmanganian potasowy	39,5 g	Kolba ssawkowa	
Kwas solny stęż.	75 ml	Kolba kulista	100 ml
Alkohol etylowy	115 ml	Chłodnica powietrzna	
		Zlewka	800 ml
		Kolba z trzema szyjami	3 l
		Chłodnica zwrotna	
		Parownica	
		Zlewka	1 l
		Łaźnia wodna	
		Kolba kulista	250 ml
		Zlewka	400 ml

A. 2-amino-4-nitrotoluen

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz poj. 100 ml rozpuszcza się 30 g (0,28 mola) o-toluidyny w 450 g stęż. kwasu siarkowego; kolbę umieszcza się w łaźni z lodem, uruchamia mieszadło i po oziębieniu roztworu do temp. 0° wkra-

pla się powoli mieszaninę 28 g (0,28 mola) 63-proc. kwasu azotowego i 100 g. stęż. kwasu siarkowego utrzymując temperaturę w granicach 0—3°. Po wprowadzeniu całej ilości mieszaniny nitrującej miesza się jeszcze w ciągu 1 godz. chłodząc stale lodem, po czym przelewa się zawartość kolby do zlewki poj. 1,5 l, zawierającej 600 g suchego lodu i miesza bagietką. Wydzielony osad siarczanu nitrotoluidyny sączy się na lejku z dnem porowatym (*1*), dobrze odciąga na pompie i wyciska. Następnie osad przenosi się do zlewki, miesza z 30 ml wody i alkalizuje 20-proc. wodorotlenkiem sodowym (50—100 ml) wobec lakmusu. Żółty osad 2-amino-4-nitrotoluenu odsącza się, przemywa dokładnie wodą i suszy. Surowy produkt ma *tt.* 107°.

Wydajność: 26 g (ok. 62% wyd. teor.).

B. 2-Acetyloamino-4-nitrotoluen

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w zwrotną chłodnicę powietrzną ogrzewa się palnikiem w ciągu 45 min. 22,8 g (0,15 mola) 2-amino-4-nitrotoluenu z 23 g (ok. 0,23 mola) bezwodnika octowego. Brunatny roztwór wylewa się następnie cienkim strumieniem do zlewki poj. 800 ml, zawierającej 600 ml gorącej wody dobrze mieszając, aby osad nie zbijał się w grudki. Wydzielony 2-acetyloamino-4-nitrotoluen odsącza się, przemywa wodą i suszy. Surowy produkt o *tt.* 148—150° można użyć do dalszej przeróbki.

Wydajność: 24—27 g (83—93% wyd. teor.). Po krystalizacji z benzenu *tt.* wynosi 152—153°.

C. Kwas N-acetylo-4-nitroantranilowy

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 3 l, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną i umieszczonej na wrzącej łaźni wodnej, rozpuszcza się mieszając 19,4 g (0,1 mola) 2-acetyloamino-4-nitrotoluenu w 2,5 l gorącej wody. Następnie wprowadza się porcjami 39,5 g (0,25 mola) nadmanganianu potasowego w ciągu 3 godz. utrzymując stale temperaturę w granicach 95—98° (wrząca łaźnia wodna) i stale mieszając.

Po wprowadzeniu całej ilości nadmanganianu ogrzewa się jeszcze 0.5 godz. i sączy się przez lejek sitowy w celu usunięcia dwutlenku manganu (*2*). Żółty przesącz przenosi się na parownicę i zagęszcza na łaźni wodnej do objętości ok. 300 ml. Roztwór ten wlewa się mieszając do zlewki poj. 1 l, zawierającej 50 ml stęż. kwasu solnego i 50 ml wody. Wydzielony bezbarwny osad kwasu N-acetylo-4-nitroantranilowego sączy się na lejku sitowym, przemywa wodą, wyciska i suszy. Surowy produkt ma *tt.* 210—215° i nadaje się do dalszej przeróbki.

Wydajność: ok. 13 g (ok. 60% wyd. teor.).

Produkt przekrystalizowany z alkoholu etylowego ma postać bezbarwnych igieł o *tt.* 219—220°.

D. Kwas 2-amino-4-nitrobenzoesowy

W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 11,2 g (0,05 mola) kwasu N-acetylo-4-nitroantranilowego, 15 ml alkoholu, 25 ml wody i 25 ml stęż. kwasu solnego. Mieszaninę ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 30 min., po czym wlewa się do zlewki poj. 400 ml, zawierającej 100 ml wody. Wydziela się pomarańczowoczerwony osad, który sączy się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy.

Wydajność surowego produktu jest prawie ilościowa: ok. 9 g.

Po krystalizacji z alkoholu etylowego *tt.* wynosi 226—227°.

Uwagi

1. Lejek z dnem porowatym można zastąpić porcelanowym lejkiem sitowym używając krążka płóciennego zamiast sączka z bibuły.

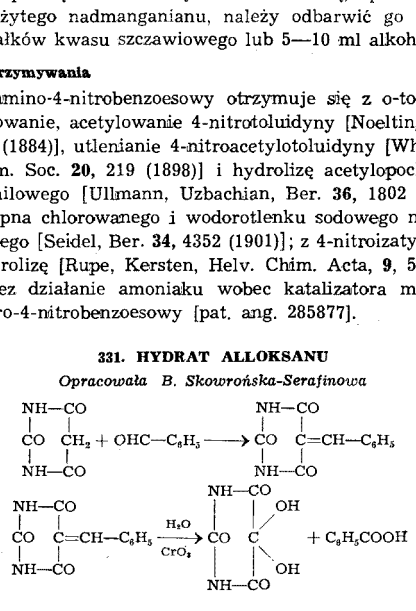
2. Jeżeli przesącz ma barwę fioletoworóżową, spowodowaną obecnością niezużytego nadmanganianu, należy odbarwić go przez dodanie kilku kryształków kwasu szczawiowego lub 5—10 ml alkoholu.

Metody otrzymywania

Kwas 2-amino-4-nitrobenzoesowy otrzymuje się z o-toluidyny przez kolejne nitrowanie, acetylowanie 4-nitrotoluidyny [Noelting, Collin, Ber. **17**, 265, 268 (1884)], utlenianie 4-nitroacetylotoluidyny [Wheeler, Bardes, J. Am. Chem. Soc. **20**, 219 (1898)] i hydrolizę acetylopochodnej kwasu 4-nitroantranilowego [Ullmann, Uzbachian, Ber. **36**, 1802 (1903)]; przez działanie wapna chlorowanego i wodorotlenku sodowego na imid kwasu 4-nitroftalowego [Seidel, Ber. **34**, 4352 (1901)]; z 4-nitroizatyny przez utlenienie i hydrolizę [Rupe, Kersten, Helv. Chim. Acta, **9**, 578 (1926)] jak również przez działanie amoniaku wobec katalizatora miedzianego na kwas 2-chloro-4-nitrobenzoesowy [pat. ang. 285877].

331. HYDRAT ALLOKSANU

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa



Odczynniki	
Kwas barbiturowy	32 g
Aldehyd benzoesowy	28,7 g
Kwas octowy lod.	500 ml
Trójtlenek chromu	40 g
Eter etylowy	100 ml

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Chłodnica zwrotna
Mieszadło mechaniczne
Łaźnia wodna
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Kolba destylacyjna 50 ml
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

A. Kwas benzylidenobarbiturowy

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 32 g (0,25 mola) kwasu barbiturowego i 315 ml wody; kolbę umieszcza się na wrzącej łaźni wodnej, uruchamia mieszadło i ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia kwasu barbiturowego. Nie przerywając mieszania i ogrzewania do roztworu wprowadza się 28,7 g (27,5 ml, 0,27 mola) aldehydu benzoesowego; wydziela się natychmiast nierozpuszczalny osad kwasu benzylidenobarbiturowego. Ogrzewa się jeszcze przez 1 godz. mieszając, zbiera osad na lejku sitowym, przemywa kilkoma małymi porcjami gorącej wody, wyciska i suszy w temp. 100°.

Wydajność: ok. 50 g (95% wyd. teor.).

Produkt ma barwę lekko żółtą, *tt.* wynosi 252—254°.

B. Hydrat alloksanu

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne, umieszcza się 193 ml lod. kwasu octowego, 23 ml wody i 40 g (0,4 mola) trójtlenku chromu (*I*) i mieszając ogrzewa mieszaninę do temp. 50°. Następnie wprowadza się małymi porcjami w ciągu 20 min. 43 g (0,2 mola) kwasu benzylidenobarbiturowego utrzymując temperaturę w granicach 50—60° przez chłodzenie wodą. Po dodaniu całej ilości kwasu benzylidenobarbiturowego miesza się jeszcze 0,5 godz. w temp. 60° do zakończenia reakcji. Po oziębieniu odsącza się hydrat alloksanu na lejku sitowym, przemywa na sączku lod. kwasem octowym do zaniku zielonego zabarwienia przesączu i suszy przez przemycie eterem. Krystaliczny, żółtawy produkt topi się w temp. ok. 254° z rozkładem.

Wydajność: 25—28 g (62—70% wyd. teor.).

W celu otrzymania bezbarwnego hydratu alloksanu rozpuszcza się 25 g surowego produktu w 37 ml gorącej wody, roztwór gotuje z węglem aktywnym i sączy na gorąco do kolby destylacyjnej poj. 50 ml. Następnie ogrzewając na łaźni wodnej oddestylowuje się wodę pod zmniejszo-

nym ciśnieniem. Bezbarwną krystaliczną pozostałość rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości gorącej wody, roztwór oziębia i dodaje 250 ml lod. kwasu octowego. Po oziębieniu w ciągu 4—6 godz. w temp. 5—10° odsącza się bezbarwny hydrat alloksanu.

Wydajność: 20—21 g. *Tt.* wynosi 254°, z rozkładem (*2*).

Uwagi

1. Do utlenienia można użyć techn. trójtlenku chromu.

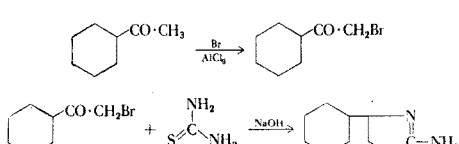
2. Bezbarwny produkt staje się w temp. 108° żółty; w temp. 254° topi się z energicznym wydzielaniem gazu zmieniając się w czerwoną ciecz.

Metody otrzymywania

Hydrat alloksanu otrzymuje się przez utlenianie kwasu benzylidenobarbiturowego [Billman, Berg, Ber. **63,** 2201 (1930)], przez utlenienie kwasu moczowego chlorem [McElvain, J. Am. Chem. Soc. **57,** 1303 (1935)].

332. 2-AMINO-4-FENYLOTIAZOL

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa



Odczynniki		Aparatura	
Acetofenon (patrz **66** i **67**)	25 g	Kolba kulista z trzema szyjami	100 ml
Eter	25 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek glinowy bezw.	0,25 g	Chłodnica zwrotna	
Brom	33,5 g	Wkraplacz	25 ml
Tiomocznik	7,6 g	Kolba kulista	500 ml
Wodorotlenek sodowy	20 g	Łaźnia wodna	
Alkohol etylowy	50 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Siarczan sodowy bezw.	2 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

A. ω-Bromoacetofenon

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (*1*), mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym i wkraplacz poj.

25 ml, umieszcza się 25 g (0,21 mola) acetofenonu, 25 ml suchego eteru (*2*) i 0,25 g bezw. chlorku glinowego. Kolbę wstawia się do łaźni z lodem, uruchamia mieszadło i wkrapla w ciągu 15—20 min. 33,5 g (10,7 ml, 0,21 mola) bromu. W czasie reakcji wytrąca się krystaliczny osad bromoacetofenonu; następnie odpędza się eter i bromowodór pod zmniejszonym ciśnieniem (*3*), krystaliczną masę odsącza na lejku sitowym, przemywa mieszaniną 10 ml wody i 10 ml eteru naftowego, wyciska i suszy w eksykatorze.

Wydajność: 35 g (94% wyd. teor.).
Tt. wynosi 47—48°.

B. 2-Amino-4-fenylotiazol

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i umieszczonej na wrzącej łaźni wodnej, stapia się 19,9 g (0,1 mola) ω-bromoacetofenonu z 7,6 g (0,1 mola) tiomocznika. Stop zadaje się 50 ml alkoholu i ogrzewa na łaźni wodnej do całkowitego rozpuszczenia powstałego bromowodorku fenyloaminotiazolu. Roztwór alkalizuje się roztworem 10 g wodorotlenku sodowego w 150 ml wody, oziębia do temp. 0°, sączy osad na lejku sitowym i przemywa zimną wodą do zaniku zasadowego odczynu.

Wydajność surowego produktu: 15 g (85% wyd. teor.). Jego *tt.* wynosi 143—145°. Po krystalizacji z benzenu lub rozcieńczonego alkoholu *tt.* wynosi 147—148°.

Uwagi

1. Górny koniec chłodnicy należy połączyć za pomocą szczelnego korka z długą rurką i wylot rurki skierować do komina wyciągu (bromowodór).

2. Eter należy uprzednio wysuszyć przez wytrząsanie z bezw. chlorkiem wapniowym.

3. Najwygodniej jest przeprowadzać tę destylację z kolby reakcyjnej. W tym celu należy zdjąć chłodnicę, mieszadło oraz wkraplacz i zamknąć jeden otwór szczelnym korkiem, do drugiego założyć kapilarę, do trzeciego rurkę wygiętą pod kątem prostym, bezpośrednio połączoną z pompą wodną.

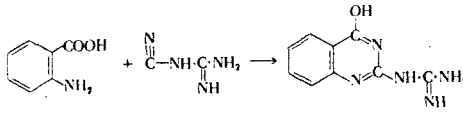
Metody otrzymywania

2-Amino-4-fenylotioazol otrzymuje się z ω-bromoacetofenonu i tiomocznika [Traumann, Ann. **249**, 38 (1888)], z acetofenonu, tiomocznika i bromu lub chloru, albo przez działanie na acetofenon środków utlenia-

jących [R. M. Dodson, L. C. King, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2242 (1945); **68**, 871 (1946)], z acetofenonu i z $[—SC(NH_2)_2]^+ {}^+2Br^-$ [C. King, I. Ryden, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1813 (1947)] oraz z dwuazoacetofenonu i tiomocznika [C. King, F. M. Miller, J. Am. Chem. Soc. **71**, 367 (1949)].

333. 2-GUANYLO-4-HYDROKSYCHINAZOLINA

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa



Odczynniki		Aparatura	
Kwas antranilowy (patrz **280**)	27,4 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kwas siarkowy stęż.	8 ml	Mieszadło mechaniczne	
Dwucyjanodwuamid (patrz **290**)	25 g	Kolba stożkowa	500 ml
Wodorotlenek sodowy	15 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Chłodnica kulkowa	

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne, ogrzewa się palnikiem 27,4 g (0,2 mola) kwasu antranilowego z 8 ml stęż. kwasu siarkowego i 150 ml wody aż do uzyskania przezroczystego roztworu. Po uruchomieniu mieszadła wprowadza się 25 g (0,3 mola) dwucyjanodwuamidu. W czasie energicznej reakcji wydziela się ciężki osad siarczanu 2-guanylo-4-hydroksychinazoliny. Ogrzewa się stale mieszając przez 20 min., następnie zawartość kolby reakcyjnej przenosi się do kolby stożkowej poj. 500 ml i alkalizuje wobec lakmusu roztworem 15 g wodorotlenku sodowego w 30 ml wody. Wydziela się przy tym bezbarwny obfity osad; całość ogrzewa się do wrzenia w ciągu 15 min. Po oziębieniu osad odsączony na lejku sitowym dokładnie przemywa się wodą do zaniku odczynu zasadowego.

Otrzymuje się produkt o dużej czystości, o *tt.* 316—317°. Krystalizuje się go z 5-proc. NaOH.

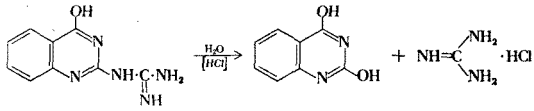
Wydajność: 28 g (69% wyd. teor. w stosunku do kwasu antranilowego).

Metody otrzymywania

2-Guanylo-4-hydroksychinazolinę otrzymuje się z kwasu antranilowego i dwucyjanodwuamidu [B. Serafinowa, T. Urbański, Roczniki Chem. **26**, 51 (1952)].

334. 2,4-DWUHYDROKSYCHINAZOLINA

Opracowała B. Skowrońska-Serafinowa



Odczynniki		Aparatura	
2-Guanylo-4-hydroksychinazolina (patrz **333**)	10 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas solny stęż.	30 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	5 g	Parownica	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	100 ml
		Łaźnia wodna	

W kolbie kulistej poj. 100 ml rozpuszcza się ogrzewając 10 g (około 0,05 mola) 2-guanylo-4-hydroksychinazoliny w 30 ml stęż. kwasu solnego i 20 ml wody i ogrzewa palnikiem pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godz. Z przezroczystego początkowo roztworu wytrąca się w miarę ogrzewania bezbarwny osad 2,4-dwuhydroksychinazoliny. Koniec reakcji poznaje się po tym, że próbka pobrana z kolby i zalkalizowana rozc. wodorotlenkiem sodowym daje przezroczysty roztwór (w przeciwnym razie wytrąca się osad nie zmienionej guanylochinazoliny). Po skończonej reakcji zawartość kolby oziębia się i odsącza osad na lejku sitowym, przemywa 100 ml zimnej wody i suszy.

Surowy produkt można oczyścić albo przez krystalizację z dużej ilości wody, albo przez rozpuszczenie w 20 ml 10-proc. wodorotlenku sodowego i zakwaszenie stęż. kwasem solnym. Jego *tt.* wynosi 356—358°.

Wydajność: ilościowa (ok. 8 g).

Przesącz po odsączeniu surowej 2,4-dwuhydroksychinazoliny odparowuje się na łaźni wodnej do konsystencji syropu, z którego krystalizuje bezbarwny chlorowodorek guanidyny o *tt.* 187—189° z wydajnością ilościową (ok. 4,5 g).

Metody otrzymywania

2,4-Dwuhydroksychinazolinę otrzymuje się z 2-guanylo-4-hydroksychinazoliny przez działanie stęż. kwasu solnego [B. Serafinowa, T. Urbański, Roczniki Chem. **26**, 51 (1952)], z o-aminobenzoilomocznika przez ogrzewanie z rozc. kwasami [O. Diels, Ber. **45**, 882 (1912)], z oksymu izatyny przez ogrzewanie alkalicznego roztworu na łaźni wodnej [Heller, Ber. **49**, 2761, 2774 (1916)], przez stapianie kwasu antranilowego z mocznikiem [Griess, Ber. **2**, 419 (1869)] oraz z amidu kwasu antranilowego i mocznika [Abt, J. prakt. Chem. (2) **39**, 141 (1889)].

335. N-ETYLOMOCZNIK

Opracowali: D. Nesterukowa i Z. Eckstein

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + HNO_3 \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3$$

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2 + H_2O$$

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2 + NH_2C_2H_5 \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5 + H_2O + N_2 + O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas azotowy (d = 1,37)	870 ml	Kolby kuliste	1 l, 2 l, 3 l
Mocznik	290 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas azotowy rozc. (1 : 1)	100 ml	Termometr (od —10° do +100°)	
Kwas siarkowy stęż.	2620 ml	Kolby ssawkowe	300 ml, 3 l
Etyloamina, wodny roztwór (ok. 22%) zawierający zasady	22,5 g	Kolba kulista z trzema szyjami	6 l
Lód	4 kg	Lejki sitowe ⌀ 15 cm i ⌀ 12 cm	
Węgiel aktywny	1 g	Chłodnica zwrotna	
		Garnek emaliowany	10 l
		Łaźnia wodna	
		Eksykator próżniowy	
		Parownica ⌀ 20 cm	

A. Azotan mocznika

Do kolby kulistej poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, wlewa się 870 ml (d = 1,37) kwasu azotowego (*1*) i dodaje małymi porcjami mieszając mechanicznie nasycony wodny roztwór 290 g (ok. 4,83 mola) mocznika (*2*), utrzymując temperaturę ok. 60°. Po dodaniu mocznika miesza się jeszcze w ciągu 20 min, a następnie ochładza się kolbę wodą. Wydzielony po ochłodzeniu krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym i przemywa rozc. kwasem azotowym. Otrzymany przesącz zagęszcza się i wydzielony drugi rzut odsącza. Połączone osady suszy się w temp. 50°.

Wydajność: 500—580 g suchego azotanu mocznika (84—97,5% wyd. teor. w stosunku do mocznika).

B. Nitromocznik

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 6 l, zaopatrzonej w mieszadło i termometr, wlewa się 2620 ml stęż. kwasu siarkowego i mieszając oziębia się go lodem z solą do temp. —5°. Do kwasu dosypuje się w ciągu 1 godz. porcjami 750 g (ok. 6,09 mola) suchego, dobrze sproszkowanego azotanu mocznika utrzymując temp. poniżej 0°. Po dodaniu azotanu mocznika miesza się zawartość kolby jeszcze przez 1 godz., przy czym temperatura mieszaniny reakcyjnej może wzrosnąć do 2—3°. Zawartość kolby wlewa się do garnka emaliowanego zawierającego 4 kg rozdrobnionego lodu (*3*). Nitromocznik wydziela się od razu jako biały osad; odsącza się go na lejku sitowym i przemywa kilkakrotnie małymi porcjami oziębionej wody. Osad nitromocznika schnie bardzo powoli i two-

rzy twarde, trudno rozpuszczalne grudki, należy go więc przekrystalizować od razu po odsączeniu.

Wydajność: 385—480 g suchego, surowego nitromocznika (60—75% wyd. teor.).

Surowy nitromocznik krystalizuje się w następujący sposób: Do kolby kulistej poj. 3 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczonej na łaźni wodnej, wsypuje się 200 g surowego nitromocznika i wlewa 2 l wody destylowanej. Zawartość kolby ogrzewa się stale mieszając (*temp.* łaźni 45—50°) w ciągu 4 godz. Następnie odsącza się nierozpuszczony osad. Przesącz chłodzi się powoli w temperaturze pokojowej; wydzielony drobno krystaliczny osad (*1 rzut*) w ilości 90—100 g suszy się na powietrzu. Ługi pokrystalizacyjne wraz z osadem pozostałym po pierwszym odsączeniu przerabia się w sposób opisany powyżej. Z przesączu po drugiej krystalizacji otrzymuje się drugi rzut (60—75 g) krystalicznego nitromocznika. Łącznie 150—175 g czystego nitromocznika (wydajność krystalizacji 75—87,5%). Otrzymany produkt topi się z rozkładem w granicach temp. 145—164° (*tt.* nitromocznika nie jest miarą jego czystości). Nadaje się on doskonale do dalszej reakcji z aminami alifatycznymi i aromatycznymi.

C. Etylomocznik

W kolbie kulistej poj. 1 l umieszcza się 52,5 g (0,5 mola) nitromocznika i dodaje 22,5 g (0,5 mola) wodnego roztworu (ok. 22-proc.) etyloaminy. Mieszaninę reakcyjną, która ogrzewa się samorzutnie, pozostawia się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze pokojowej tak długo, dopóki nie ustanie wydzielanie się gazów. Z chwilą gdy zmniejszy się wydzielanie gazów, kolbę podgrzewa się ostrożnie na łaźni wodnej (4), podnosząc stopniowo temperaturę łaźni do 50—60°. Po zupełnym ustaniu wydzielania się gazów utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez 1 godz. Po skończonej reakcji do kolby dodaje się 1 g węgla aktywnego, ogrzewa jeszcze przez 10 min. i odsącza. Otrzymany przesącz przenosi się na parownicę i odparowuje się na łaźni wodnej do suchości; produkt suszy się w eksykatorze próżniowym nad kwasem siarkowym.

Wydajność (5): 36,5—41 g etylomocznika (83—93% wyd. teor.). Krystalizuje on w postaci białych igiełek o *tt.* 90,5—92°. Rozpuszcza się w alkoholu, chloroformie, nadzwyczaj łatwo w wodzie, dość dobrze we wrzącym benzenie, jest nierozpuszczalny w absolutnym eterze i siarczku węgla; ma smak słodki.

Uwagi

1. Kwas azotowy należy uprzednio ogrzewać w temp. wrzenia w celu usunięcia tlenków azotu, których obecność może powodować straty mocznika wskutek jego rozkładu.

2. 290 g mocznika rozpuszcza się w 305 ml wody.

3. Jeśli w mieszaninie reakcyjnej zaczną wydzielać się intensywnie banieczki gazu, wówczas wylewa się ją natychmiast na lód.

4. Zbyt szybkie ogrzanie może spowodować gwałtowną reakcję i wyrzucenie zawartości kolby przez chłodnicę zwrotną.

5. Etylomocznik można przekrystalizować z benzenu. Rozpuszcza się go w bezw. benzenie i następnie roztwór suszy przez oddestylowanie benzenu, do momentu gdy destylat stanie się przezroczysty (destylat początkowo mętny, zawiera wodę z etylomocznika). Z roztworu benzenowego po wolnym ochłodzeniu wydziela się etylomocznik w postaci drobnych igiełek.

Metody otrzymywania

Metoda opisana opiera się na pracy T. L. Davisa i K. C. Blancharda [J. Am. Chem. Soc. **51**, 1790 (1929)]; jest to ogólny sposób otrzymywania pochodnych N-alkilowych i N-arylowych mocznika. N-etylomocznik powstaje w reakcji izocyjanianu etylu z amoniakiem [A. Wurtz, Compt. rend. **32**, 414 (1851); Ann. **80**, 346 (1851)], izotiocyjanianu z hydroksyloaminą w roztworze eterowym [C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna, Ann. **298**, 119 (1897)] lub cyjanianu potasowego z siarczanem etyloaminy [R. Leuckart, J. pr. chem. [2] **21**, 9 (1880); Ber. **13**, 572 (1880)].

336. JODEK BENZYLOTRÓJMETYLOAMONIOWY

Opracowali: W. Sobótka i Z. Eckstein

$$C_6H_5 \cdot CH_2CONH_2 + Br_2 + 4\,KOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 + K_2CO_3 + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 + 4\,HCOOH + 2\,HCHO + HCl \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl + NaOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2N(CH_3)_2 + NaCl + H_2O$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2N(CH_3)_2 \xrightarrow{CH_3J} \left[C_6H_5 \cdot CH_2N(CH_3)_3\right]^+ J^-$$

Odczynniki		Aparatura	
Amid kwasu fenylooctowego	270 g	Kolba kulista z trzema szyjami	6 l
Brom (125 ml)	392 g	Kolby kuliste	1,5 l i 1 l
Wodorotlenek potasowy	780 g	Wkraplacz	500 ml
Wodorotlenek sodowy,		Rozdzielacze	3 l i 1 l
roztwór 25-proc.	100 ml	Kolby destylacyjne	1,5 l i 750 ml
Kwas mrówkowy 85-proc.	270 g	Chłodnica zwrotna	
Formalina 25-proc.	264 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Alkohol metylowy	300 ml	Mieszadło mechaniczne	
Jodek metylu (patrz 141) (125 ml)	157,5 g	Lejek sitowy	ϕ 15 cm
Alkohol etylowy	200 ml	Kolba ssawkowa	500 ml
Sód	0,5 g	Łaźnia wodna	
Kwas solny ch. cz.	85 ml	Garnek emaliowany ok.	25 l
Sól kuchenna biała ok.	500 g	Kolby z płaskim dnem	

Sól kuchenna szara ok.	800 g
Siarczan sodowy bezw.	200 g
Eter	600 ml
Lód ok.	5 kg

A. Benzyloamina

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 6 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, wlewa się roztwór 780 g (12 moli) wodorotlenku potasowego w 3600 ml wody. Kolbę chłodzi się mieszaniną lodu i soli do temp. 0° i wkrapla się mieszając 125 ml (2,45 mola) bromu, tak aby temperatura nie przekroczyła 0°. Po wkropleniu bromu do roztworu wsypuje się porcjami w ciągu 15 min. 270 g (2 mole) dobrze sproszkowanego amidu kwasu fenylooctowego. Po rozpuszczeniu amidu (*1*) usuwa się łaźnię chłodzącą i ogrzewa kolbę na łaźni wodnej do temp. 60—75°; reakcja przegrupowania zachodzi w temp. 60°. Mieszanina zmienia barwę z jasnozielonej na ciemnobrązową, a na powierzchni cieczy zbierają się krople benzyloaminy. Ciecz chłodzi się do temp. 15° i oddziela w rozdzielaczu warstwę aminy (*2*). Do roztworu wodnego dodaje się 500 g soli kuchennej rozpuszczając ją porcjami. W ten sposób wydziela się jeszcze pewną ilość benzyloaminy, którą oddziela się, a wodny roztwór ekstrahuje 3 razy, biorąc po 200 ml eteru. Ekstrakty eterowe łączy się z wydzieloną poprzednio benzyloaminą, a następnie suszy się wstrząsając i pozostawiając na noc z 40 g wodorotlenku potasowego. Surową benzyloaminę, po usunięciu eteru destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się destylat o *tw.* 72—78°$_{10}$ (*3*).

Wydajność: 140—150 g benzyloaminy (65—70% wyd. teor.).

Produkt jest bezbarwną, ruchliwą cieczą, silnie chłonie dwutlenek węgla z powietrza tworząc krystaliczny karbaminian. Należy go przechowywać w atmosferze azotu.

B. Dwumetylobenzyloamina

W kolbie kulistej poj. 1,5 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 107 g (1 mol) benzyloaminy i wstrząsając dolewa przez chłodnicę 270 g (5 moli) 85-proc. kwasu mrówkowego, a następnie 264 g (2,2 mola) 25-proc. roztworu aldehydu mrówkowego. Powstałą mieszaninę ogrzewa się do słabego wrzenia na palniku, aż przestaną wydzielać się gazy, co trwa zwykle ok. 6 godz. Po ochłodzeniu do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 85 ml (ok. 1 mol) stęż. ch. cz. kwasu solnego, potem oddestylowuje się nadmiar kwasu mrówkowego i aldehydu mrówkowego. Pozostałość po destylacji krzepnie. Rozpuszcza się ją w 50 ml wody, alkalizuje 25-proc. wodnym roztworem wodorotlenku sodowego i destyluje z parą wodną. Destylat rozwarstwia się (*4*), warstwę górną oddziela się, zadaje wodorotlenkiem potasowym w celu osuszenia i pozostawia na

noc. Osuszoną dwumetylobenzyloaminę destyluje się znad sodu, zbiera się frakcję o *tw.* 176—180°.

Wydajność: 95 g (ok. 70% wyd. teor.).

C. Jodek benzylotrójmetyloamoniowy

84 g dwumetylobenzyloaminy rozpuszcza się w 300 ml alkoholu metylowego i wprowadza do kolby kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Przez chłodnicę wlewa się 120 ml (157,5 g, 1,1 mola) jodku metylu i kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej do zapoczątkowania reakcji (5). Mieszaninę ogrzewa się jeszcze przez 30 min. do łagodnego wrzenia i oddestylowuje alkohol. W kolbie pozostaje surowy, krystaliczny jodek benzylotrójmetyloamoniowy. Zalewa się go 100 ml alkoholu etylowego i po dobrym wymieszaniu odsącza na lejku sitowym. Osad przemywa się niewielką ilością alkoholu.

Wydajność: 150 g dwukrotnie krystalizowanego jodku benzylotrójmetyloamoniowego o *tt.* 176—178° (86% wyd. teor.).

Uwagi

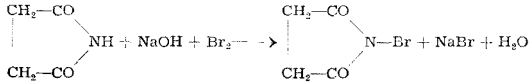
1. Nie powstaje klarowny roztwór, lecz tworzy się subtelna zawiesina amidu. Proces rozpuszczania trwa 1 godz. przy stałym mieszaniu.
2. Naczynia zawierające benzyloaminę należy szczelnie zatykać korkami, gdyż substancja ta chłonie bardzo łatwo dwutlenek węgla z powietrza. Powstający karbaminian jest doskonale rozpuszczalny w wodzie.
3. Inne temperatury wrzenia $93—98^{0}_{40}$, $86—90^{0}_{25}$.
4. W razie trudnego rozwarstwiania się destylatu produkt można wysolić przez dodanie soli kuchennej lub wodorotlenku sodowego.
5. Reakcja zachodzi niekiedy zbyt energicznie, należy wówczas kolbę szybko ochłodzić wodą..

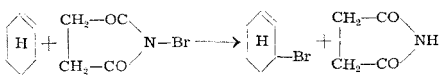
Metody otrzymywania

Sole chlorowcobenzylotrójmetyloamoniowe powstają przez działanie odpowiednimi halogenkami benzulu na 33-proc. alkoholowy roztwór trójmetyloaminy [N. Collie, S. B. Schryver, J. Chem. Soc. **57**, 778 (1890)]; lub w wyniku wyczerpującego metylowania benzyloaminy jodkiem metylu [H. Emde, Arch. der Pharmazie, **247**, 351 (1909); Chem. Zentr. **1909**, II, 1439].

337. 3-BROMOCYKLOHEKSEN

Opracował Z. Eckstein





Odczynniki

Cykloheksen (425 ml) (patrz **270**)	344 g
Imid kwasu bursztynowego	160 g
Wodorotlenek sodowy	64 g
Brom 85 ml	260 g
Lód	300 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	2 l
Kolba kulista	1 l
Zlewka	2 l
Chłodnica zwrotna	
Deflegmator Vigreux, dług.	1 m
Mieszadło mechaniczne	
Kolba ssawkowa	2 l i 1 l
Zestaw do destylacji zwykłej	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Lejek sitowy ϕ 15 cm	
Lejek z dnem porowatym ϕ 10 cm	
Talerz porcelanowy niepolewany	
Łaźnia glicerynowa	
Eksykator próżniowy	

A. N-Bromoimid kwasu bursztynowego

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło i wkraplacz, wlewa się roztwór 64 g (1,6 mola) wodorotlenku sodowego w 400 ml wody. Energicznie mieszając (*1*) chłodzi się kolbę lodem z solą do temp. 0°. Do kolby wsypuje się 160 g (1,68 mola) imidu kwasu bursztynowego (*2*) i dodaje 300 g dobrze rozdrobnionego lodu. Po rozpuszczeniu się imidu w roztworze wodorotlenku wlewa się z wkraplacza 85 ml (260 g — 1,63 mola) bromu. Brom powinien natychmiast zmieszać się z cieczą, która zabarwia się na kolor ciemny, a po kilku minutach zmienia kolor na jasnożółty. Wydzielony osad N-bromoimidu odsącza się dokładnie na lejku z dnem porowatym i przemywa wodą aż do zaniku barwy bromu w przesączu. Otrzymany osad zawiesza się w 800 ml wody i ogrzewa do 70° (*3*), po ochłodzeniu odsącza się, przemywa wodą z dodatkiem lodu i po odciśnięciu na porcelanowym talerzu niepolewanym suszy się w eksykatorze próżniowym. Po wysuszeniu i zbadaniu czystości preparatu można go użyć do dalszej reakcji (*4*).

Wydajność: 210—230 g (72—81% wyd. teor.). Po przekrystalizowaniu z wody otrzymuje się 146—160 g (50—55% wyd. teor.).

B. 3-Bromocykloheksen

W kolbie kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 425 ml (4,2 mola) suchego cykloheksenu i wsypuje 90 g (0,51 mola) N-bromoimidu kwasu bursztynowego o czystości 99,4% (*5*). Kolbę bardzo ostrożnie ogrzewa się na łaźni glicerynowej wstrząsając jej zawartość. Bromoimid rozpuszcza się podczas ogrzewania, ciecz zabarwia

się na kolor żółtawy i właściwa reakcja zachodzi w jednej chwili (6). W celu zakończenia reakcji roztwór ogrzewa się jeszcze przez 20 min. i sprawdza, czy bromoimid całkowicie przereagował (7). Kolbę chłodzi się lodem z solą, a wydzielony imid kwasu bursztynowego odsącza na lejku sitowym przemywając osad kilku ml czystego cykloheksenu. Z wydzielonego osadu regeneruje się imid kwasu bursztynowego (8). Z przesączu oddestylowuje się powoli nadmiar nieprzereagowanego cykloheksenu (9) stosując kolbę kulistą poj. 1 l deflegmator Vigreux. β-Bromocykloheksen oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję o *tw.* $68—70^0{}_{17}$. Wydajność: 53—55 g (65—68% wyd. teor. w stosunku do użytego w reakcji N-bromoimidu kwasu bursztynowego).

Uwagi

1. Mieszadło powinno mieć ok.. 800 obr/min; kształt mieszadła należy tak dobrać, aby zapewnić szybkie wymieszanie bromu z roztworem wodnym.

2. Imid otrzymuje się przez destylację soli amonowej kwasu bursztynowego; po krystalizacji z alkoholu *tt.* produktu powinna wynosić $123—125^0$.

3. Osad rozpuszcza się tylko częściowo w wodzie.

4. Odważoną ilość (0,1—0,2 g) N-bromoimidu wsypuje się do roztworu 1 g jodku potasowego w 100 ml wody destylowanej i po zakwaszeniu kwasem siarkowym odmiareczkowuje wydzielony jod mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego. Wynik przelicza się na czynny brom, oznaczając w ten sposób stopień czystości preparatu. Powinien on wynosić minimum 99% zawartości czynnego bromu, tylko taki produkt może być użyty do dalszej reakcji. Jeśli w wyniku oznaczenia otrzyma się większą zawartość bromu niż 100% lub mniejszą niż 90%, to produkt należy przekrystalizować z wrzącej wody; krystalizacja powoduje stratę ok. 20% produktu.

5. Należy uwzględnić stopień czystości N-bromoimidu stosując go do reakcji.

6. Kolbę wyjmuje się z łaźni i jeśli trzeba zanurza się w zimnej wodzie. Z cieczy wydziela się osad imidu kwasu bursztynowego..

7. W razie obecności nie zużytego bromoimidu kilka kropel mieszaniny reakcyjnej zadane zakwaszonym roztworem jodku potasowego zabarwia się na kolor czerwonobrunatny wskutek wydzielania się jodu. Podany czas ogrzewania wystarcza normalnie do zakończenia reakcji..

8. Odzyskuje się ok. 85—90% przekrystalizowanego imidu kwasu bursztynowego w stosunku do użytego N-bromoimidu.

9. Destylat co pewien czas sprawdza się na obecność bromu. Regeneruje się ok. 70—75% cykloheksenu.

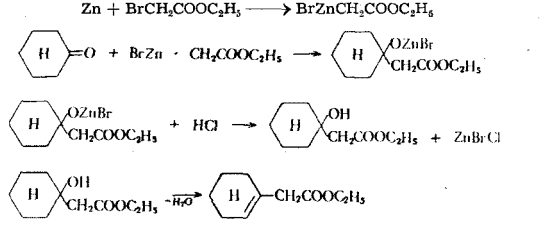
Metody otrzymywania

Opisany sposób oparty jest na pracy K. Zieglera i współpr. [Ann. **551**, 80 (1942)] oraz O. Čapka [Chemie, **5**, 75 (1949)]; reakcję bromowania cykloheksenu można przeprowadzić w środowisku obojętnym, np. przez zastosowanie czterochlorku węgla jako rozpuszczalnika do rozcieńczenia cykloheksenu. Jest to ogólny sposób bromowania związków nienasyconych w tzw. „pozycji allilowej".

N-bromoimid kwasu bursztynowego otrzymuje się również przez elektrolizę roztworu bromku sodowego i imidu kwasu bursztynowego [M. Lamchen, J. Chem. Soc. **1950**, 747]. Tak otrzymany produkt oczyszcza się łatwiej przez przemycie wodą i krystalizację z benzenu.

338. ESTER ETYLOWY KWASU 1-CYKLOHEKSENYLOOCTOWEGO

Opracował Z. Eckstein



Odczynniki

Ester etylowy kwasu bromooctowego	**334** g
Cykloheksanon (patrz **349**)	196 g
Benzen	1200 ml
Toluen	700 ml
Pirydyna	**123** ml
Tlenochlorek fosforu (92 ml)	154 g
Folia cynkowa	140 g
Kwas solny stęż.	300 ml
Siarczan sodowy bezw.	100 g
Chlorek wapniowy bezw.	50 g
Sód	*10 g*
Jod	0,2 g

Aparatura

Kolby kuliste z trzema szyjami 6 l i 1,5 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym
Wkraplacz 0,5 **l**
Rozdzielacz 2 l
Rurka z $CaCl_2$
Kolba Claisena z deflegmatorem Vigreux 1 l
Kolba stożkowa 2 l
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
Łaźnia glicerynowa
Chłodnica zwrotna

A. Ester etylowy kwasu 1-[hydroksycykloheksylo]-octowego

W kolbie stożkowej poj. 2 l przyrządza się mieszaninę 800 ml benzenu, 700 ml toluenu, 334 g (2 mole) estru etylowego kwasu bromooctowego i 196 g (2 mole) cykloheksanonu (*1*).

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 6 l, zaopatrzoną w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z bezw. chlorkiem wapniowym i we wkraplacz umieszcza się na łaźni glicerynowej. Do kolby wsypuje się 140 g (2,07 mola) folii cynkowej (*2*), pociętej na drobne skrawki i wlewa się 150 ml uprzednio przygotowanej mieszaniny. Zawartość kolby miesza się i ogrzewa na łaźni glicerynowej do temp. 80—90° (termometr zanurzony w łaźni). Zachodzi energiczna reakcja — mieszanina pieni się silnie i wrze (*3*). Następnie resztę mieszaniny reakcyjnej wkrapla się do kolby w takim tempie, aby utrzymać rozpuszczalniki w stanie ciągłego wrzenia, co wymaga zwiększenia ogrzewania po wkropleniu połowy ilości mieszaniny. Zakończywszy wkraplanie miesza się jeszcze w ciągu 2 godz. do wrzenia (*4*) i następnie chłodzi kolbę wodą. Do kolby dodaje się 500—600 ml rozcieńcz. (1 : 1) kwasu solnego i rozpuszcza się osad. W rozdzielaczu oddziela się warstwę benzenowo-toluenową, przemywa dobrze wodą i suszy bezw. siarczanem sodowym. Osuszony roztwór destyluje się początkowo pod ciśnieniem zwykłym (*5*), a po oddestylowaniu rozpuszczalników z kolby Claisena z deflegmatorem Vigreux pod zmniejszonym ciśnieniem. Początkowo stosuje się ciśnienie 50—60 mm, aby usunąć resztki toluenu i estru kwasu bromooctowego, a następnie zbiera się frakcję o *tw.* 107—109°$_7$ (*6*).

Wydajność: 260—303 g (70—82% wyd. teor. w stosunku do bromooctanu etylu).

Produkt jest bezbarwną, oleistą cieczą o specyficznym zapachu.

B. Ester etylowy kwasu 1-cykloheksenylooctowego (8)

Dehydratację estru etylowego kwasu 1-hydroksycykloheksylooctowego wykonuje się w kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 1,5 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz. 185 g (1 mol) hydroksyestru rozpuszcza się w 400 ml bezw. benzenu i dodaje 123 ml suchej pirydyny (*7*); do ogrzanej na łaźni olejowej mieszaniny (słabo wrzącej) wkrapla się 92 ml tlenochlorku fosforu. Tworzy się osad chlorowodorku pirydyny. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 3—4 godz. utrzymując ją w stanie łagodnego wrzenia, chłodzi i wkrapla ok. 200 ml wody. Oddziela się w rozdzielaczu warstwę benzenową, przemywa wodą i suszy bezw. chlorkiem wapniowym. Benzen usuwa się przez destylację pod zwykłym ciśnieniem, a właściwy produkt frakcjonuje pod ciśnieniem zmniejszonym. Zbiera się frakcję o *tw.* 90—108°$_8$, którą rektyfikuje się ponownie i zbiera destylat o *tw.* 103—106°$_{14}$.

Wydajność: 106—141 g estru etylowego kwasu 1-cykloheksenylooctowego (63—83% wyd. teor. w stosunku do hydroksyestru).

Jest to bezbarwny olej o słabym zapachu tłuszczowo-estrowym.

Uwagi

1. Wszystkie odczynniki muszą być bezwodne. Benzen i toluen destyluje się znad sodu. Cała aparatura do reakcji musi być dobrze osuszona. Należy zachować ostrożność w pracy z bromooctanem etylu, gdyż ma on własności parzące i łzawiące.

2. Można stosować folię cynkową z blachy cynkowej (dachowej) rozwalcowanej do grubości ok. 0,05 mm. Folię czyści się starannie papierem szklistym i tnie na drobne skrawki (5×3—4 *mm*). Folia zawiera ok. 96% cynku. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się kilka kryształków jodu, co ułatwia znacznie zapoczątkowanie reakcji. Użycie do reakcji aktywowanego pyłu cynkowego daje nieco mniejszą wydajność. Reakcja z pyłem cynkowym przebiega znacznie gwałtowniej niż z folią.

3. Kolbę reakcyjną należy zanurzyć w łaźni glicerynowej tylko do 1/5 jej wysokości. Gdy temperatura łaźni osiągnie 70° podgrzewa się ją powoli. Mieszadło należy wyłączyć w momencie rozpoczęcia się reakcji, a gdy opadnie piana — ponownie ostrożnie włączyć; w przeciwnym razie ciecz może być wyrzucona z kolby przez chłodnicę zwrotną.

4. Masa reakcyjna gęstnieje i cynk rozpuszcza się prawie całkowicie, tworzy się galaretowaty osad, na ściankach osadza się „obrączka" białej galarety. Mieszaninę reakcyjną można zostawić na noc. Wpływa to raczej dodatnio na wynik reakcji.

5. Odzyskuje się ok. 90% mieszaniny benzenowo-toluenowej, która po starannym osuszeniu bezw. chlorkiem wapniowym może być użyta ponownie do reakcji. Taka regenerowana mieszanina oddestylowana do temp. 120° daje większe wydajności. Zawiera ona ester bromooctowy i cykloheksanon.

6. *Tw.* $86—89°_{2}$; $141°_{33}$.

7. Pirydyna powinna być przedestylowana z nad wodorotlenku potasowego.

8. Dehydratację hydroksyestru można wykonać z dobrą wydajnością przez jego ogrzewanie z bezw. kwaśnym siarczanem potasowym (należy go spienić w stanie stopionym pod zmniejszonym ciśnieniem w kolbie reakcyjnej i po dodaniu hydroksyestru ogrzewać na łaźni olejowej; ulepszenie M. Dziankowskiego) lub też przez działanie chlorkiem tionylu stosując pirydynę do związania chlorowodoru. Inne temperatury wrzenia estru: $100°_{12}$, 118—$119°_{19}$.

Metody otrzymywania

Opisana metoda jest przykładem reakcji Reformackiego [S. Reformacki, Ber. **20**, 1210 (1887); Organic Reactions, I, 1]. Wallach otrzymał ester kwasu 1-cykloheksenylooctowego z hydroksyestru, stosując cynk

lub magnez w reakcji kondensacji, a kwaśny siarczan potasowy do odwodnienia [A. Wallach, Ann. **343**, 51 (1905); **347**, 328 (1906); **360**, 31 (1908); **365**, 257 (1909); K. Auwers, Ph. Ellinger, Ann. **387**, 227 (1912)]. Nowsze prace na ten temat podają S. Natelson, S. P. Gottfried [J. Am. Chem. Soc. **61**, 970 (1939)] i P. Galimbert, S. Pouzim [Gazz. chim. ital. **72**, 125 (1942)].

339. SOL SODOWA N-CHLOROAMIDU KWASU BENZENOSULFONOWEGO (Annogen)

Opracowali: A. Chrząszczewska i R. Skowroński

$$C_6H_6 + 2\,HO\,SO_2Cl \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + H_2SO_4 + HCl$$

$$C_6H_5SO_2Cl + 2\,NH_3 \longrightarrow C_6H_5SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

$$C_6H_5SO_2NH_2 + NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_2NHNa + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2NHNa + 2\,Cl_2 + NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_2NCl_2 + 2\,NaCl + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2NH_2 + C_6H_5SO_2NCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,[\,C_6H_5SO_2NCl\,]^-Na^+ + 2\,H_2O$$

Odczynniki		Aparatura
Benzen cz.	156 g	Kolby kuliste z szeroką szyją 1,5 l i 1 l
Kwas chlorosulfonowy	560 g	Mieszadło mechaniczne
Amoniak roztwór 10-proc.	150 ml	Termometr
Amoniak z butli	35 g	Wkraplacz
Wodorotlenek sodowy	68 g	2 Płuczki
Chlor z butli	76 g	Flaszka Wulfa
		Chłodnica zwrotna
		Chłodnica zwrotna
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
		Lejek z dnem porowatym
		Lejek sitowy
		Filtr azbestowy
		Kolba ssawkowa

A. Chlorek benzenosulfonylu

W kolbie kulistej z szeroką szyją poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz oraz rurkę odprowadzającą chlorowodór do flaszki Wulfa (nad powierzchnię wody), umieszcza się 560 g (5 moli) kwasu chlorosulfonowego i wkrapla bardzo powoli benzen w ilości 156 g (2 mole). Podczas wkraplania, które trwa około 1 godz. energicznie mieszając utrzymuje się temperaturę w granicach 25—45° (*1*).

Po wkropleniu całej ilości benzenu masę reagującą miesza się jeszcze przez 3—4 godz. w temp. ok. 30°. Z chwilą ukończenia reakcji nadmiar

kwasu chlorosulfonowego rozkłada się 30 ml wody dodanej bezpośrednio do kolby (*2*). Należy przy tym zachować wszelkie środki ostrożności, ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna. Stosuje się więc energiczne mieszanie, a wodę wprowadza się stopniowo z wkraplacza w temp. nie przekraczającej 20°. Następnie otrzymaną masę wylewa się na 600 g drobno potłuczonego lodu i po odstaniu oddziela się dolną warstwę chlorku przemywając go kilkakrotnie wodą w temp. 15—20° (*3*). Produkt suszy się nad chlorkiem wapniowym i sączy przez filtr azbestowy, a następnie destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając główną frakcję w temp. $135-140^{0}_{20-25}$.

Wydajność: 246 g (70% wyd. teor.).

Temperatura topnienia czystego produktu wynosi 14,5°, a temperatura wrzenia pod ciśnieniem zwykłym 245°.

B. Amid kwasu benzenosulfonowego

Do kolby kulistej z szeroką szyją poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz, termometr, rurkę doprowadzającą amoniak z butli oraz rurkę odpływową odprowadzającą do chłodnicy nadmiar amoniaku wlewa się 150 ml 10-proc. roztworu amoniaku (1 mol) i energicznie mieszając wkrapla się do niego 221 g (1,25 mola) chlorku benzenosulfonylu wprowadzając jednocześnie amoniak z butli poprzez pustą flaszkę Wulfa. Zużycie (*4*) amoniaku wynosi 35 g (2 mole). Reakcję prowadzi się w temp. 30—40°, po czym nadmiar amoniaku odpędza się przez ogrzanie mieszaniny do temp. 95°. Po oziębieniu masy reakcyjnej do temperatury pokojowej produkt krystalizuje w postaci białych igieł, które odsącza się i przemywa małą ilością wody o temp. 0—5° w celu usunięcia chlorku amonowego i suszy w temp. 100—105°.

Wydajność: 192 g (98% wyd. teor.). *Tt.* 155—156°. Produkt trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwo — w alkaliach, szczególnie po podgrzaniu.

C. N-Dwuchloroamid kwasu benzenosulfonowego

46 g (1,15 mola) wodorotlenku sodowego w postaci 2n roztworu wodnego wlewa się do kolby kulistej z szeroką szyją poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, rurkę doprowadzającą chlor oraz rurkę wylotową połączoną poprzez chłodnicę z jedną płuczką pustą i drugą zawierającą roztwór wodorotlenku sodowego do pochłaniania chloru. Następnie energicznie mieszając i utrzymując temp. 25—26° dodaje się 78 g (0,5 mola) amidu kwasu benzenosulfonowego; w ten sposób otrzymuje się jego pochodną sodową (*5*). Po całkowitym rozpuszczeniu się amidu i od-

sączeniu ewentualnych zanieczyszczeń roztwór podgrzewa się do temp. 65° i poprzez pustą flaszkę Wulfa doprowadza chlor z butli w ilości 76 g (1 mol). Ważąc kolbę przed chlorowaniem i po chlorowaniu, kontroluje się ilość doprowadzonego chloru (6). Następnie produkt miesza się nadal w ciągu jednej godziny, sprawdzając odczyn, który po ukończeniu reakcji powinien być kwaśny.

N-dwuchloroamid, otrzymany w postaci ciężkiej nierozpuszczalnej w wodzie warstwy cieczy, chłodzi się w czasie ciągłego mieszania, podczas którego następuje krystalizacja. Produkt odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością wody o temp. 0—5° i suszy na powietrzu rozkładając cienką warstewką na szkle, jednocześnie chroniąc przed działaniem światła.

Wydajność: 120 g (98% wyd. teor.). *Tt.* 76—77°.

N-Dwuchloroamid jest trwały w temperaturze pokojowej; powinien być przechowywany w naczyniach z ciemnego szkła.

D. Sól sodowa N-chloroamidu kwasu benzenosulfonowego (Annogen)

W kolbie kulistej z szeroką szyją poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr oraz rurkę odlotową, umieszcza się zawiesinę 78 g (0,5 mola) amidu kwasu benzenosulfonowego i 115 g (0,5 mola) N-dwuchloroamidu w 300 ml destylowanej wody i jednocześnie miesza się energicznie. Następnie mieszaninę ogrzewą się do temp. 70° i powoli wkrapla przygotowany roztwór 22 g wodorotlenku sodowego w 22 ml wody. Przy końcu reakcji mieszanina zawiera tylko ślady nierozpuszczonych produktów. Po ukończeniu reakcji temperaturę podnosi się do 85° i natychmiast sączy roztwór przez lejek z dnem porowatym. Ciągle mieszając przesącz chłodzi się powoli (7) do temp. 25—30°. Następnie pozostawia się go w spokoju na okres 15—18 godz. Otrzymaną sól sodową N-chloroamidu odsącza się na lejku sitowym, silnie odciska i suszy na szkle rozkładając cienką warstwą i chroniąc przed działaniem światła.

Wydajność: 118 g (97,5% wyd. teor.).

Analiza związku polega na oznaczeniu zawartego w nim czynnego chloru, sodu, wilgoci i wody krystalizacyjnej (8). Sól sodowa N-chloroamidu kwasu benzenosulfonowego jest łatwo rozpuszczalną w wodzie, nierozpuszczalna w benzenie, chloroformie, eterze. Z alkoholem reaguje powodując jego utlenienie. Wodny roztwór N-chloroamidu chroniony przed działaniem światła jest trwały w temperaturze pokojowej. Roztwory 0,1—0,5-proc. mają własności bakteriobójcze i są stosowane jako środki lecznicze i dezynfekcyjne. Produkt ten ma szerokie zastosowanie

w przemyśle, głównie włókienniczym, ze względu na łagodne działanie bielące. Ostatnio wykorzystując jego utleniające własności zastosowano go w analizie objętościowej jako utleniacz zamiast drogiego jodu lub małotrwałych roztworów podchlorynów.

Uwagi

1. Reakcja jest silnie egzotermiczna; temperaturę reakcji reguluje się przez chłodzenie kolby.

2. Chlorowodór wydzielający się podczas reakcji chlorosulfonowania i podczas rozkładu kwasu chlorosulfonowego wodą jest suchy i czysty. W przemyśle może on być użyty do różnych procesów chemicznych, między innymi do otrzymywania kwasu chlorosulfonowego z SO_3.

3. W wyższych temperaturach zachodzi częściowa hydroliza.

4. Teoretycznie przy otrzymywaniu amidu na jeden mol chlorku zużywa się dwa mole amoniaku, w praktyce reakcję prowadzi się wobec jego nadmiaru (3 mole). Po ukończeniu reakcji nadmiar amoniaku odpędza się, ponieważ wpływa na zwiększenie rozpuszczalności amidu.

5. Związek przejściowy, tj. pochodną sodową amidu kwasu benzenosulfonowego można wydzielić w stanie stałym w sposób następujący: W zlewce umieszcza się (0,1 mola) amidu i działa 4,6 n roztworem wodorotlenku sodowego. Mieszaninę podgrzewa się do temp. 25° energicznie mieszając aż do całkowitego rozpuszczenia amidu. W tej samej temperaturze roztwór przesącza się i wymraża w ciągu kilku godzin w temp. —15°. Otrzymany produkt wyciska się mocno na lejku z dnem porowatym i kilkakrotnie między arkuszami bibuły. Następnie suszy się w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu. Związek jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie i pod jej wpływem szybko hydrolizuje.

6. Ten sposób kontroli jest niedogodny ze względu na konieczność rozmontowania aparatury. Pracując na większą skalę ilość zużytego chloru kontroluje się przez ważenie butli.

7. Szybkie ochładzanie masy poreakcyjnej sprzyja powstawaniu bardzo drobnych kryształów trudnych do odsączenia lub do odwirowania.

8. Do celów dydaktycznych wystarczy oznaczenie czynnego chloru: wodny roztwór N-chloroamidu zadaje się alkalicznym roztworem trójtlenku arsenu, którego nadmiar odmiareczkowuje się w środowisku obojętnym mianowanym roztworem jodu wobec skrobi.

Metody otrzymywania

Podany przepis oparty jest na doświadczeniach własnych [A. Chrząszczewska, Sprawozdania z działalności III Wydz. Ł. T. N., 1950, 114].

340. SACHARYNA
(imid kwasu o-sulfobenzoesowego)

Opracował J. Ciechanowski

A. Amid kwasu o-toluenosulfonowego

$$o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl + 2\,NH_3 \longrightarrow o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

Odczynniki		Aparatura	
Chlorek kwasu o-toluenosulfonowego (surowy) (patrz 58)	60 g	Zlewka grubościenna	250 ml
Amoniak roztwór 25-proc. (66 ml)	60 g	Kolba kulista	500 ml
Wodorotlenek sodowy ch. cz.	18 g	Wkraplacz	100 ml
Kwas solny ch. cz. 38-proc. ($d = 1{,}194$) (34 ml)	40 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Mieszadło mechaniczne	

Do 60 g 25-proc. roztworu amoniaku znajdującego się w grubościennej zlewce poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz, wkrapla się powoli w ciągu ok. 45 min., ciągle mieszając, 60 g (ok. 0,3 mola) surowego chlorku kwasu o-toluenosulfonowego. Mieszaninę pozostawia się na 1 godz. w spokoju, po czym odsącza wydzielony amid kwasu, przemywa go małą ilością wody i suszy na bibule, na powietrzu. Otrzymany produkt zawiera domieszkę p-związku i inne zanieczyszczenia. W celu wydzielenia czystego o-związku wlewa się do kolby kulistej poj. 500 ml roztwór 11 g ch. cz. NaOH w 145 ml wody, doprowadza jego temperaturę do 40—50° i wtedy dodaje ciągle wstrząsając, 45 g surowego amidu. Zanieczyszczenia wydzielają się w postaci oleistej cieczy, która po oziębieniu roztworu zestala się na żywicowatą masę. Sponad tej masy zlewa się przezroczystą ciecz i po oziębieniu do temp. 20° zadaje ją 3,2 g czystego 38-proc. kwasu solnego, kroplami ciągle mieszając. Wypada reszta zanieczyszczeń, które odsącza się po kilkugodzinnym staniu. Przesącz ogrzewa się do temp. 25° i strąca wreszcie mieszaninę amidów przez wkroplenie 17 g 38-proc. kwasu solnego, przy ciągłym mieszaniu. Podczas wkraplania kwasu należy uważać, aby temperatura nie przekroczyła 33°. Po godzinie odsącza się mieszaninę wydzielonych czystych amidów i przemywa je niewielką ilością wody.

W zlewce grubościennej poj. 250 ml rozpuszcza się 30 g otrzymanej mieszaniny amidów kwasów w ogrzanym do temp. 40—50° roztworze 7 g chem. cz. NaOH w 150 ml wody. Po ochłodzeniu mieszaniny do temp. 20° wkrapla się do niej powoli 11,6 g 38-proc. kwasu solnego, ciągle dobrze mieszając mechanicznie. Z roztworu wypada czysty o-amid, który natychmiast szybko odsącza się i przemywa małą ilością wody. Przez dalsze wkraplanie do roztworu kwasu solnego (ok. 6 g) wytrąca się p-związek, jednak w znacznym stopniu zanieczyszczony o-pochodną (*1*).

Amid kwasu o-toluenosulfonowego suszy się na bibule, na powietrzu. Wydajność: ok. 16 g (ok. 30% wyd. teor.).

Produkt ma postać bezbarwnych kryształków o *tt.* 155—156°. Rozpuszcza się łatwo w alkaliach.

Uwagi

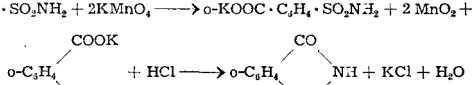
1. Oczyszczenie amidu kwasu o-toluenosulfonowego polega na frakcyjnym strącaniu go za pomocą kwasu solnego z roztworu wodorotlenku sodowego, z którym wytwarza on sól $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHNa$, trudniej rozpuszczalną od odpowiedniej soli kwasu p-toluenosulfonowego.

Metody otrzymywania

Amid kwasu o-toluenosulfonowego można otrzymać z chlorku kwasu o-toluenosulfonowego przez działanie roztworem amoniaku [Wołkowa, Żurn. fiz. chim. obszcz. **2**, 174 (1870; Hübner, Terry, Ann. **169**, 29 (1873)] lub węglanem amonowym [Fahlberg, pat. niem. 35211, Frdl. **1**,591].

B. Imid kwasu *o*-sulfobenzoesowego

$$o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 + 2KMnO_4 \longrightarrow o\text{-}KOOC \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 + 2\,MnO_2 + KOH + H_2O$$



Odczynniki		Aparatura	
Amid kwasu o-toluenosulfonowego (czysty)	25 g	Zlewka grubościenna	1 l
Wodorotlenek sodowy	6 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny, stęż.	45 g	Łaźnia wodna	
Nadmanganian potasowy	40,5 g	Lejek sitowy	
Kwaśny siarczyn sodowy	1 g	Kolba ssawkowa	
Węglan sodowy bezw.	3 g		

Do zlewki grubościennej poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wlewa się roztwór 6 g czystego NaOH w 180 ml wody. W roztworze tym rozpuszcza się, dobrze mieszając, 25 g (ok. 0,15 mola) czystego amidu kwasu o-toluenosulfonowego. Ciecz powinna być ogrzana do temp. 45°, a otrzymany roztwór powinien być zupełnie przezroczysty (*1*). Następnie oziębia się roztwór do temp. 35° i dodaje stopniowo małymi porcjami 40,5 g sproszkowanego nadmanganianu potasowego (*2*) w ten sposób, aby dodać całą ilość w ciągu ok. 6 godz. Nadmanganian, który początkowo redukuje się szybko, pod koniec reakcji przestaje się odbarwiać.

Następnie umieszcza się zlewkę na łaźni wodnej o temp. 35° i utrzymuje ją w tej temperaturze w ciągu 5 godz. uzupełniając ubytek wody.

Po upływie tego czasu produkt reakcji oziębia się do temp. 20° i odbarwia przez dodanie 3 ml nasyconego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego (próbka po odsączeniu od dwutlenku manganu powinna być bezbarwna i przezroczysta). Aby dwutlenek manganu mógł osiąść na dnie, najlepiej pozostawić zlewkę w ciągu kilkunastu godzin w spokoju. Klarowną ciecz dekantuje się, a osad dwutlenku manganu przemywa gorącą wodą i odsącza na lejku sitowym. Przemywanie powtarza się tak długo, aż przesącz przestanie dawać osad z kwasem solnym. Połączone przesącze zawierają imid kwasu (sacharynę) i niewielką ilość nieutlenionego amidu.

W celu oczyszczenia imidu od amidu ogrzewa się roztwór do temp. 30° i wkrapla do niego ciągle mieszając ok. 12 ml stęż. kwasu solnego, do odczynu obojętnego wobec papierka kongo, po czym miesza się jeszcze przez 0,5 godz. Następnie bada się ponownie odczyn papierkiem kongo i w razie potrzeby dodaje kwasu solnego, po czym nie przerywając mieszania dosypuje się węglanu sodowego aż do odczynu słabo zasadowego wobec fenoloftaleiny (potrzeba ok. 3 g bezw. Na_2CO_3). Masę reakcyjną miesza się jeszcze przez 1 godz., po czym odsącza się wydzielony amid kwasu i przemywa go niewielką ilością wody. Z połączonych przesączy strąca się sacharynę przez dodawanie stęż. kwasu solnego tak długo, aż pobrana próbka przestanie dawać osad z kwasem (ok. 25 ml kwasu). Po oziębieniu sacharynę odsącza się, przemywa dokładnie zimną wodą aż do zaniku reakcji na Cl i suszy na powietrzu, na bibule. Otrzymany produkt można przekrystalizować z wody, biorąc na 1 g sacharyny 30 ml wrzącej wody.

Wydajność: ok. 17 g sacharyny (ok. 63% wyd. teor.) i ok. 4 g o-sulfonoamidu.

Produkt ma postać bezbarwnych kryształków o *tt.* 228° i o bardzo słodkim smaku (sacharyna jest 550 razy słodsza od cukru). Ma odczyn kwaśny. Rozpuszcza się w 28 cz. wrzącej wody i w 400 cz. zimnej wody oraz w 40 cz. alkoholu i 130 cz. eteru. Łatwo rozpuszcza się w alkaliach tworząc sole. Sól sodowa sacharyny krystalizuje z 2 cząsteczkami wody i znana jest pod nazwą krystalozy. Krystaloza jest 450 razy słodsza od cukru i dobrze rozpuszczalna w wodzie.

Uwagi

1. Amid kwasu o-toluenosulfonowego powinien być całkowicie rozpuszczony w roztworze wodorotlenku przed dodaniem $KMnO_4$, w przeciwnym bowiem razie część nierozpuszczona ulegnie podczas utleniania spaleniu. Gdyby amid nie rozpuścił się w ługu nawet po dłuższym mieszaniu i roztwór nie był przezroczysty, należy dodać do mieszaniny jeszcze trochę NaOH.

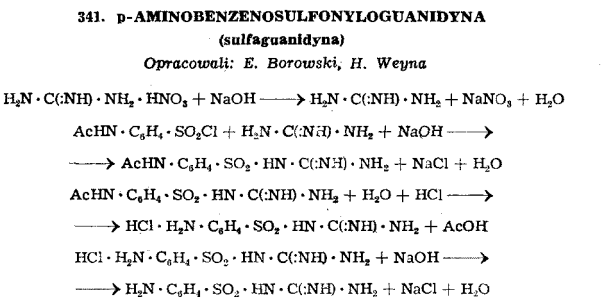
2. Nieprawidłowe utlenianie amidu prowadzi do powstania niewielkiej ilości substancji gorzkiej, psującej smak sacharyny.

Metody otrzymywania

Sacharynę można otrzymać przez utlenianie amidu kwasu o-toluenosulfonowego za pomocą nadmanganianu potasowego [C. Fahlberg, I. Remsen, Ber. **12**, 469 (1879); J. Am. Chem. Soc. **I**, 428 (1879); C. Fahlberg, i R. List, Ber. **21**, 243 (1888); H. Kreis, Ann. **286**, 388 (1895); E. Börnstein, Ber. **21**, 448 (1888)] oraz przez utlenianie elektrolityczne [pat. niem. 85491, Frdl. **4**, 1263].

341. p-AMINOBENZENOSULFONYLOGUANIDYNA
(sulfaguanidyna)

Opracowali: E. Borowski, H. Weyna



Odczynniki

Azotan guanidyny (patrz **291A**)	61 g
Chlorek p-acetyloaminobenzenosulfonylu	116,5 g
Aceton	700 ml
Wodorotlenek sodowy	60 g
Kwas solny 6-proc.	650 ml
Kwas octowy 80-proc.	15 ml
Lód	
Sól kuchenna	

Aparatura

Mieszadło (lub wstrząsarka) mechaniczne	
Kolba kulista	1,5 l
Chłodnica zwrotna	
Chłodnica Liebiga	
Łaźnia wodna	
Wkraplacz	750 ml
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	
Kolby stożkowe	

A. Acetylosulfaguanidyna

61 g (0,5 mola) azotanu guanidyny zadaje się w temp. 40° 50-proc. roztworem wodnym wodorotlenku sodowego (60 ml, 1 mol NaOH). Roztwór ochładza się do temp. 30° i dodaje 120 ml acetonu. Całość wlewa się do kolby kulistej poj. 1,5—2 l i chłodzi mieszaniną chłodzącą utrzymując temp. od —3 do 0°. Kolba zaopatrzona jest w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną *(1)* i wkraplacz.

116,5 g (0,5 mola) chlorku p-acetyloaminobenzenosulfonylu (2) w 580 ml acetonu wkrapla się w ciągu 0,5 godz. do roztworu guanidyny, silnie mieszając i utrzymując stale temp. od —3 do 0°. Po dodaniu całej ilości

odczynnika miesza się i chłodzi zawartość kolby jeszcze w ciągu 0,5 godz., po czym zobojętnia 80-proc. kwasem octowym do uzyskania odczynu słabo kwaśnego wobec lakmusu. Następnie umieszcza się kolbę na łaźni wodnej i oddestylowuje aceton. Z kolei dodaje się 1,2 l zimnej wody dla wytrącenia acetylosulfaguanidyny i odsącza. Osad przemywa się niewielką ilością wody.

Wydajność: 100—105 g (78—80% wyd. teor.).

B. Sulfaguanidyna

Pochodną acetylową hydrolizuje się przez ogrzewanie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w kolbie kulistej poj. 1,5 l z 6-proc. kwasem solnym w ilości 60 ml na każde 10 g osuszonej pochodnej acetylowej aż do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Klarowny roztwór oziębia się i alkalizuje roztworem wodorotlenku sodowego wobec papierka lakmusowego. Wypada biały drobnokrystaliczny osad sulfaguanidyny. Produkt odsącza się, przemywa bardzo małą ilością wody; następnie kilkakrotnie krystalizuje z wrzącej wody i suszy w temp. 110° (*3*).

Wydajność: 44—45 g (47—48% wyd. teor.).

Sulfaguanidyna jest rozpuszczalna w wodzie, alkoholu, rozcieńczonych kwasach. Krystalizuje w postaci bezbarwnych igiełek o *tt.* 189—190°; (*tt.* monohydratu 142,5—143,5°).

Uwagi

1. W braku kolby kulistej z trzema szyjami można przeprowadzić mieszadło przez chłodnicę zwrotną. Zamiast mieszania można zastosować energiczne wstrząsanie.

2. Chlorek p-acetyloaminobenzenosulfonylu można otrzymać wg Org. Synth. Col. Voll. I, 8. Użyty preparat nie powinien zawierać resztek kwasu chlorosulfonowego.

3. Sulfaguanidyna krystalizuje z wody w postaci monohydratu, po osuszeniu jej otrzymuje się produkt bezwodny.

Metody otrzymywania

Oprócz kondensacji chlorku p-acetyloaminobenzenosulfonylu z guanidyną w środowisku zasadowym (Ullmann, Encyklopaedie der techn. Chemie, 1940), stosuje się również kondensację sulfanilamidu z guanidyną [Vogel, Practical Organic Chemistry, 875 (1948)]. Ponadto znana jest metoda oparta na kondensacji chlorku p-acetyloaminobenzenosulfonylu z kwaśnym cyjanamidem wapniowym i przeprowadzeniu produktu w sulfaguanidynę przez działanie amoniaku, a następnie przez hydrolizę [P. S. Winnek i inni, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1682 (1942)].

342. CHLOROWODOREK ω-AMINO-p-NITROACETOFENONU

Opracował J. Wolf

$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3 \xrightarrow{Br_2} p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2Br$$

$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2Br + (CH_2)_6N_4 \longrightarrow p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2Br \cdot (CH_2)_6N_4$$

$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2Br \cdot (CH_2)_6N_4 + 12\,C_2H_5OH + 3HCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2NH_2 \cdot HCl + 2\,NH_4Cl + NH_4Br + 6\,CH_2(OC_2H_5)_2$$

Odczynniki			Aparatura	
p-Nitroacetofenon (patrz 252)		50 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kwas octowy lod.	(280 ml)	294 g	Mieszadło mechaniczne	
Brom	(16,5 ml)	53 g	Wkraplacz	
Sześciometylenoczteroamina		12,8 g	Rurka do odprowadzania powstającego bromowodoru	
Chlorobenzen	(180 ml)	198 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy	(150 ml)	120 g		
Kwas solny stęż.	(24 ml)	29 g		

A. p-Nitro-ω-bromoacetofenon

Do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, rurkę do odprowadzania bromowodoru i wkraplacz, wprowadza się 50 g (0,3 mola) p-nitroacetofenonu i 100 ml lod. kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. ok. 40—50°, następnie mieszając energicznie wkrapla się powoli roztwór 53 g (0,33 mola) bromu w 30 ml lod. kwasu octowego; następne porcje dodaje się dopiero po odbarwieniu roztworu. Okres zapoczątkowania reakcji po pierwszym dodaniu roztworu bromu wynosi ok. 20—30 min. Po wkropleniu całkowitej ilości bromu roztwór miesza się jeszcze przez 2 godz. bez dalszego ogrzewania. Po oziębieniu z roztworu krystalizuje *p-nitro-ω-bromoacetofenon*, który odsącza się bardzo dokładnie, a następnie przemywa zimną wodą. Z przesączu po dodaniu nadmiaru wody można otrzymać dalsze ilości zanieczyszczonego produktu, który przekrystalizowuje się z kwasu octowego.

Wydajność: ok. 55 g (75% wyd. teor.) jasnożółtego p-nitro-ω-bromoacetofenonu o *tt.* 98°.

B. Chlorowodorek ω-amino-p-nitroacetofenonu

12,8 g (0,091 mola) suchej i dobrze sproszkowanej sześciometylenoczteroaminy wprowadza się do kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w termometr i mieszadło, i dodaje 102 ml suchego chlorobenzenu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 70°, następnie mieszając oziębia się ją do temp. 30° i wlewa roztwór 20 g (0,082 mola) p-nitro-ω-bromoacetofenonu w 78 ml suchego chlorobenzenu ogrzanego do temp. 30°. Całość miesza się przez 4 godz. uważając, aby temperatura w pierwszej fazie reakcji nie przekroczyła 50°, potem temperaturę utrzy-

muje się w granicach 50—52°. Mniej więcej po 30 min. mieszanina reakcyjna gęstnieje. Po oziębieniu powstały osad produktu przyłączenia sześciometylenoczteroaminy do p-nitro-ω-bromoacetofenonu odsącza się dokładnie, przemywa 20 ml alkoholu etylowego, rozciera następnie z 55 ml alkoholu, sączy i znowu przemywa 20 ml alkoholu i suszy w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność: 29 g (92% wyd. teor.) jasnożółtego produktu o *tt.* 118—122° (z rozkładem).

Do kolby kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło, wlewa się roztwór 24 ml stęż. kwasu solnego w 50 ml alkoholu etylowego i mieszając dodaje 21,5 g (0,056 mola) dobrze sproszkowanego produktu otrzymanego podczas poprzedniej reakcji. Po upływie 1 godz. w temp. ok. 25° mieszanina reakcyjna gęstnieje. Miesza się ją jeszcze przez 7 godz., następnie oziębia do temp. 5° i sączy. Osad rozciera się z 25 ml wody o temp. 25°, oziębia do temp. 10° i sączy. Otrzymany jasnożółty osad suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność: ok. 10 g (82% wyd. teor.) chlorowodorku p-nitro-ω-aminoacetofenonu o *tt.* 220—230° (z rozkładem).

Małą (ok. 0,1 g) ilość produktu można przekrystalizować z wody zakwaszonej kwasem solnym.

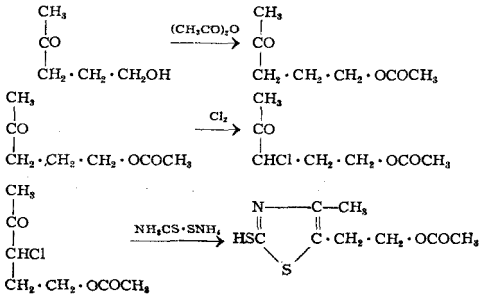
Chlorowodorek p-nitro-ω-aminoacetofenonu jest półproduktem mającym duże znaczenie w syntezie antybiotyku chloromycetyny.

Metody otrzymywania

Opisana metoda jest jedyną metodą otrzymywania powyższego związku [Mannich, Hahn, Ber. **44**, 1542 (1911); Long i wsp. J. Am. Chem. Soc. **71**, 2473 (1949)].

343. 2-MERKAPTO-4-METYLO-5-ACETOKSYETYLOTIAZOL

Opracował J. Wolf



Odczynniki	
Alkohol γ-acetylopropylowy (patrz 242)	118 g
Bezwodnik octowy	155 g
Pirydyna	1 ml
Chloroform	100 g
Chlor	49 g
Amoniak, roztwór 10-proc. w alkoholu etylowym	50 g
Alkohol etylowy	50 g
Siarczek węgla	12 g

Aparatura	
Kolba kulista	500 ml
Chłodnica zwrotna	
Zestaw do destylacji *pod zmniejszonym ciśnieniem*	
Kolba kulista z trzema szyjami	250 ml
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	

Do kolby kulistej poj. 500 ml wlewa się 155 g (1,5 mola) bezwodnika octowego i 1 ml pirydyny i ogrzewa do temp. 110°. Następnie przez chłodnicę zwrotną wkrapla się 118 g (1,16 mola) alkoholu γ-acetylopropylowego i ogrzewa mieszaninę do wrzenia przez 2 godz. Po ukończeniu ogrzewania przenosi się mieszaninę do kolby destylacyjnej i frakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Octan γ-acetylopropylowy destyluje w temp. $106—108°_{23—25}$.

Wydajność: 100 g (66% wyd. teor.) przezroczystej cieczy o charakterystycznym zapachu.

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, termometr i rurkę do wprowadzania chloru, rozpuszcza się 100 g (0,69 mola) octanu γ-acetylopropylowego w 100 g chloroformu i oziębia do temp. —5°. W temperaturze tej (—5 — 0°) silnie mieszając wprowadza się chlor aż do zwiększenia się masy o 43 g (0,69 mola). Otrzymany roztwór po oddestylowaniu chloroformu frakcjonuje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. $110—130°_{22}$. Otrzymany octan γ-acetylo-γ-chloropropylowy jest cieczą przezroczystą o charakterystycznym zapachu. *Tw.* $90—93°_2$.

Wydajność: 82 g (62% wyd. teor.).

50 g 10-proc. roztworu amoniaku w alkoholu etylowym, 51 g alkoholu etylowego i 12 g siarczku węgla miesza się i pozostawia w zamkniętym naczyniu w ciągu 10 godz. Wytrącone złocistożółte kryształy dwutiokarbaminianu amonowego odsącza się, przemywa alkoholem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 10 g (50% wyd. teor.) dwutiokarbaminianu amonowego. Produkt należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Do roztworu 22,2 g (0,38 mola) dwutiokarbaminianu amonowego w 250 ml wody energicznie mieszając wkrapla się 38 g (0,264 mola) octanu γ-acetylo-γ-chloropropylowego. Po kilku minutach energicznego mieszania roztwór nieco się ogrzewa; po upływie ok. 30 min. emulsja zamienia się w biały

krystaliczny osad, a po upływie godziny mieszaninę poreakcyjną pozostawia się w lodówce na kilka godzin i następnie odsącza krystaliczny osad.

Wydajność: 29 g (63% wyd. teor.) białego krystalicznego produktu, który po krystalizacji z acetonu topi się w temp. 100—102°.

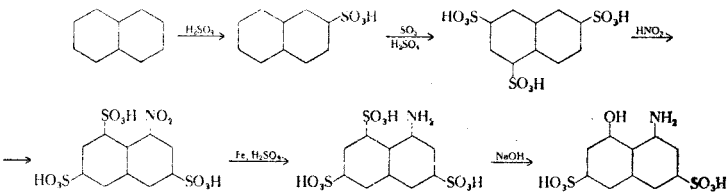
2-Merkapto-4-metylo-5-acetoksyetylotiazol jest ważnym związkiem przejściowym w syntezie witaminy B_1.

Metody otrzymywania

2-Merkapto-4-metylo-5-acetoksyetylotiazol można otrzymać z octanu γ-acetylo-γ-bromopropylowego i dwutiokarbaminianu amonowego w roztworze eterowym [Gibbs, Robinson, J. Chem. Soc. **1945**, 926], z octanu γ-acetylo-γ-chloropropylowego w roztworze bezw. alkoholu [Grawin, Ż. obszcz. Chim. **16**, 105 (1949)]. Opisana metoda przypomina syntezę szeregu innych pochodnych tiazolu [Floyd, Steward, J. Org. Chem. **14**, 1113 (1949)].

344. KWAS 1-AMINO-8-HYDROKSYNAFTALENODWUSULFONOWY-3,6 (kwas H)

Opracował M. Russocki



Odczynniki		Aparatura	
Naftalen (*tt.* 80°)	64 g	Kolba (do sulfonowania) z trzema szyjami	500 ml
Kwas siarkowy 100-proc. (*1*)	250 g	Mieszadło mechaniczne	
Oleum 60-proc. (*1*)	200 g	Wkraplacz	200 ml
Kwas azotowy 62-proc.	51,5 g	Zlewka	2 l
Siarczan żelazawy	20 g	Lejek sitowy ∅ 15 cm	
Gwoździe żelazne, drobne (lub pocięta blacha żelazna, drut itp.)	90 g	Kolba ssawkowa	2 l
		Prasa śrubowa	
Sól kuchenna	500 g	Autoklaw stalowy na 10 at z mieszadłem	500 ml
Węglan sodowy	50 g		
Wodorotlenek sodowy	81 g		

A. Kwas 1-aminonaftalenotrójsulfonowy-3,6,8 (kwas Kocha)

W kolbie do sulfonowania z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz stapia się 64 g (0,5 mola) czystego naftalenu, ogrzewa się do temp. 150° i wkrapla w ciągu

15 min. dobrze mieszając 70 g 100-proc. kwasu siarkowego (*1*). W czasie wkraplania temperaturę podnosi się do 165°, a potem miesza jeszcze w ciągu ok. 0,5 godz. w tej samej temperaturze. Gdy naftalen całkowicie zniknie (*2*), masę oziębia się do temp. 100° i wlewa jeszcze 130 g 100-proc. kwasu siarkowego. Po oziębieniu na łaźni wodnej do temp. 30° wkrapla się w ciągu 0,5 godz. 200 g 60-proc. oleum (*1*). Trzyma się jeszcze przez 3 godz. w temp. 25°, a następnie ogrzewa i miesza przez 7 godz. w temp. 165°. Kolbę oziębia się najpierw wodą, potem lodem do temp. +10° i wkrapla 51,5 g 62-proc. kwasu azotowego z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła +10°, co trwa zwykle 1—2 godz. Produkt reakcji pozostawia się na noc, po czym wlewa mieszając do 1 l zimnej wody (należy pracować pod wyciągiem, gdyż wydzielają się tlenki azotu). Następnie roztwór ogrzewa się do temp. 70° i przedmuchuje strumieniem powietrza za pomocą szklanej bełkotki, w celu odpędzenia tlenków azotu. Jednocześnie dodaje się stopniowo 20-proc. roztworu siarczanu żelazawego aż do zupełnego zaniku reakcji na papierek jodoskrobiowy lub lepiej na papierek „sulfonowy" (z 4,4'-dwuaminodwufenylometano-2,2'-sulfonem) (*2*) (papierek jodoskrobiowy reaguje również z solami żelazowymi, jakkolwiek wolniej niż z tlenkami azotu).

Do roztworu oziębionego do temp. 30° wsypuje się rozdrobnione żelazo kute (nie żeliwo) w postaci drobnych gwoździ, opiłków lub pociętej blachy. Miesza się silnie w ciągu 5 godz., przy czym temperatura samorzutnie wzrasta. Należy ją doprowadzić do 70°, następnie ogrzać do temp. 90°, zlać przezroczysty roztwór znad resztek żelaza i mieszając dodawać powoli tyle soli (ok. 250 g), aby powstał roztwór zawierający 18% NaCl. Mieszając oziębia się ciecz do temp. 25° i jak najszybciej (*4*) sączy wydzielony biały osad kwaśnej soli sodowej kwasu Kocha przez lejek sitowy. Osad przemywa się trzykrotnie 20-proc. roztworem soli i mocno ugniata, następnie pastę zawija się w grube płótno i wyciska na prasie śrubowej.

Wydajność: ok. 170—180 g pasty, w której przez dwuazowanie 1n roztworem azotynu stwierdza się zawartość ok. 0,27—0,30 mola kwasu 1-aminonaftalenotrójsulfonowego-3,6,8 (55—60% wyd. teor.).

B. Kwas H

Do autoklawu poj. 500 ml wprowadza się 81 g wody i 81 g wodorotlenku sodowego; następnie dodaje się rozdrobnionej pasty kwasu Kocha w ilości odpowiadającej 0,25 mola kwasu wg analizy (ok. 150 g).

Autoklaw zamyka się i po uruchomieniu mieszadła ogrzewa w ciągu 8 godz. do temp. 178—180°. Ciśnienie robocze wynosi 7—8 at.

Syropowaty, brudnożółty stop rozcieńcza się 630 ml wody i zakwasza pod wyciągiem, mocno mieszając, 50-proc. kwasem siarkowym, do trwałego silnie kwaśnego odczynu wobec papierka kongo, przy tym wydziela

się dwutlenek siarki. Kwas H wypada w postaci białych kryształów kwaśnej soli sodowej. Masę pozostawia się mieszając na okres 1 godz., po czym sączy, przemywa dwukrotnie na lejku sitowym 10-proc. roztworem soli kuchennej, zawierającym 1% kwasu solnego, dobrze ugniata, zawija w płótno, mocno wyciska na prasie śrubowej i suszy w temp. 100°.

Wydajność: ok. 65—68 g 86-proc. kwasu H.

Kwas H oznacza się przez dwuazowanie 1n roztworem azotynu sodowego (liczba dwuazowania) i przez sprzęganie z 0,1n roztworem chlorku benzenodwuazoniowego (liczba sprzęgania). Obydwie liczby powinny być zgodne.

Uwagi

1. Zawartość procentowa SO_3 w oleum i stężenie monohydratu powinny być oznaczone przez miareczkowanie. Gęstość kwasu azotowego można sprawdzić za pomocą areometru.

2. Próba ma na celu stwierdzenie całkowitego usunięcia tlenków azotu.

3. Należy uważać, aby wysublimowany naftalen nie pozostał w szyjach kolby.

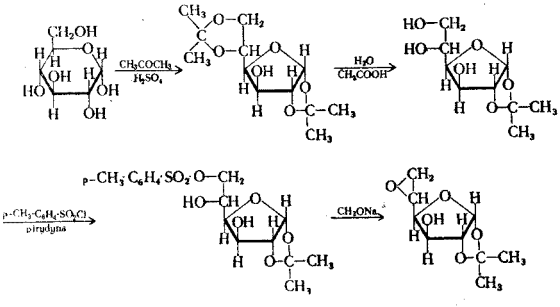
4. Po pewnym czasie krystalizuje siarczan sodowy.

Metody otrzymywania

Kwas 1-aminonaftalenotrójsulfonowy-3,6,8 otrzymuje się przez redukcję kwasu 8-nitronaftalenotrójsulfonowego-3,6,8 [Koch, pat. niem. 56058, Frdl. 2, 260]; Kwas H otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenotrójsulfonowego-3,6,8 z roztworem NaOH [Bayer, pat. niem. 69722, Frdl. 3, 468].

345. 1,2-IZOPROPYLIDENO-5,6-ANHYDRO-α-D-GLIKOFURANOZA

Opracował W. Tuszko



Odczynniki	
α-D-Glikopiranoza bezwodna	125 g
Aceton suchy	2,5 l
Benzen (*1*)	2 l
Chloroform (*1*)	2 l
Ligroina (*tw.* 80—100°) (*1*)	2 l
Octan etylu (*1*)	2 l
Kwas octowy 90-proc. (*2*)	1,9 l
Metanol	40 ml
Eter	500 ml
Pirydyna bezw.	440 ml
Chlorek p-toluenosulfonylu	31,2 g
Sód	1,9 g
Węglan sodowy bezw.	250 g
Kwas siarkowy stęż.	200 ml
Kwas azotowy (*d* = 1,4) (*2*)	6 ml
Kwas solny stęż.	
Węglan potasowy bezw.	
Chlorek wapniowy, bezw.,	
Siarczan sodowy bezw.	
Wodorotlenek potasowy	
Kwaśny węglan sodowy	
Węgiel aktywny	
Parafina	
Sól kuchenna	
Lód	

Aparatura	
Butla (*3*)	4 l
Kolby kuliste	1 l, 500 ml
Kolba kulista z szeroką szyją (*3*)	4 l
Kolby destylacyjne	250 ml, 500 ml, 1 l, 3 l, 10 l
Kolby stożkowe	200 ml, 300 ml, 500 ml, 1 l, 2 l, 3 l
Kolby ssawkowe	500 ml, 1 l, 2 l, 4 l
Kolby z płaskim dnem	500 ml, 1 l, 2 l, 3 l, 4 l, 10 l
Kolby kuliste z trzema szyjami (*4*)	100 ml, 1 l
Nasadka dwudrożna	
Kolba kulista (Bomera) z szeroką szyją	100 ml z nasadką z 4 tubusami (*4*)
Chłodnica zwrotna	
Chłodnica Liebiga	
Przedłużacz dwudrożny	
Rozdzielacze	250 ml, 500 ml, 2,5 l
Wkraplacze	100 ml, 500 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Wstrząsarka mechaniczna (*3*)	
Eksykator próżniowy	
Lejki sitowe	

A. 1,2;5,6-Dwuizopropylideno-α-D-glikofuranoza

125 g starannie sproszkowanej bezw. α-D-glikopiranozy wstrząsa się (*3*) w butli poj. 4 l (zamkniętej miękkim korkiem drewnianym) z mieszaniną 2,5 l suchego acetonu (*5*) i 100 ml stęż. kwasu siarkowego. Po upływie 4—6 godz. w butli mogą pozostać jedynie ślady nierozpuszczonej α-D-glikopiranozy. Następnie zobojętnia się kwas siarkowy ok. 250 g bezw. węglanu sodowego. Potem przesącza się roztwór przez fałdowany sączek i oddestylowuje nadmiar acetonu pod zmniejszonym ciśnieniem. Destyluje się z kolby destylacyjnej poj. 1 l dolewając kolejno dalsze porcje przesączu. Suchą pozostałość rozpuszcza się w 5 l zimnej wody. Roztwór wodny dzieli się na trzy części i każdą ekstrahuje trzykrotnie 200 ml benzenu. Połączone ekstrakty benzenowe przemywa się dwukrotnie 50 ml wody, którą dołącza się do głównej warstwy wodnej. Warstwę wodną sześciokrotnie ekstrahuje się 100 ml chloroformu. Wyciąg chloroformowy suszy się bezw. węglanem potasowym, sączy przez sączek fałdowany i oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 73—80 g surowej stałej 1,2;5,6-dwuizopropylideno-α-D-gliko-

furanozy. Rozpuszczalnik oddestylowuje się z kolby destylacyjnej pojemności 500 ml dolewając stopniowo dalsze porcje przesączu.

Ekstrakt benzenowy osuszony bezw. węglanem potasowym zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok. 200 ml i przenosi do kolby stożkowej poj. 500 ml. Po ostygnięciu odsącza się wydzielone kryształy na lejku sitowym uzyskując dalsze 25—30 g surowej 1,2;5,6-dwuizopropylidenc-α-D-glikofuranozy.

Surowy produkt (otrzymany z ekstrakcji chloroformem) po jednokrotnej krystalizacji z benzenu łączy się z produktem otrzymanym z ekstrakcji benzenem i dwukrotnie krystalizuje z ligroiny (*tw.* 80—100°), przy czym pozostaje ok. 1 g produktu nierozpuszczalnego w ligroinie. Po odsączeniu produkt suszy się nad parafiną w eksykatorze próżniowym.

Wydajność: 90—99 g (50—55% wyd. teor.).

Związek krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł o *tt.* 109—110°.

W celu wyodrębnienia powstającej ubocznie 1,2-izopropylideno-α-D-glikofuranozy pozostały po ekstrakcji roztwór wodny zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok. 500 ml. Następnie w ciągu 15 min. wstrząsa się (na zimno) z 5 g węgla aktywnego i po odsączeniu na lejku sitowym przenosi do kolby destylacyjnej poj. 1 l i nadal oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok. 50 ml. Pozostałą już krystaliczną masę przemywa się kolejno małymi ilościami etanolu i eteru, a następnie krystalizuje z octanu etylu, biorąc 20 ml rozpuszczalnika na 1 g surowego produktu. Otrzymuje się 10—11 g 1,2-izopropylideno-α-D-glikofuranozy w postaci bezbarwnych igieł o *tt.* 160—161° (6).

B. 1,2-Izopropylideno-α-D-glikofuranoza

Hydroliza za pomocą kwasu octowego. W kolbie stożkowej poj. 3 l rozpuszcza się na zimno 80 g 1,2;5,6-dwuizopropylideno-α-D-glikofuranozy w 1,9 l 90-proc. kwasu octowego i pozostawia w temperaturze pokojowej. Po upływie czterech dni rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Destylację prowadzi się z kolby destylacyjnej poj. 500 ml dolewając kolejno dalsze części roztworu. Suchą pozostałość przenosi się (7) na duże szkiełko zegarkowe i suszy w eksykatorze próżniowym nad wodorotlenkiem potasowym do zaniku zapachu kwasu octowego, po czym krystalizuje się z octanu etylu biorąc 20 ml rozpuszczalnika na 1 g surowego produktu.

Ług pokrystaliczny ogrzewa się przez 5 min. z 1 g węgla aktywnego i sączy na gorąco do kolby destylacyjnej (węgiel na sączku przemywa się gorącym octanem etylu). Przesącz zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem do ok. 0,25 pierwotnej objętości i szybko przenosi do kolby stożkowej. Po ostygnięciu odsącza się wydzieloną 1,2-izopropylideno-α-

-D-glikofuranozę na lejku sitowym i po połączeniu z główną częścią ponownie krystalizuje, jak podano wyżej, z octanu etylowego.

Wydajność: 54—58 g (85—90% wyd. teor.).

Produkt krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł o *tt.* 160—161°.

Hydroliza za pomocą kwasu azotowego. W kolbie stożkowej poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się przez energiczne ogrzewanie na łaźni wodnej 80 g 1,2;5,6-dwuizopropylideno-α-D-glikofuranozy w mieszaninie 600 ml octanu etylu i 6 ml kwasu azotowego ($d = 1.4$). Po zagotowaniu roztwór zdejmuje się z łaźni i pozostawia do ostygnięcia. Podczas stygnięcia wydziela się obficie biały, pozornie bezkształtny osad 1,2-izopropylideno-α-D-glikofuranozy, który odsącza się na lejku sitowym i przemywa dwukrotnie małą ilością zimnego octanu etylu. Odsączony osad krystalizuje się z octanu etylu biorąc 20 ml rozpuszczalnika na 1 g surowego produktu; osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością octanu etylu, starannie odciska i suszy w eksykatorze próżniowym nad wodorotlenkiem potasowym. Ług pokrystaliczny przenosi się do kolby destylacyjnej i rozpuszczalnik oddestylowuje do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość krystalizuje się z octanu etylu w sposób powyżej podany, otrzymując dalszą porcję 1,2-izopropylideno-α-D-glikofuranozy.

Wydajność: 49 g (70% wyd. teor.).

Produkt krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł o *tt.* 160—161°.

C. 1,2-Izopropylideno-6-[p-sulfotolilo]-α-D-glikofuranoza

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz poj. 500 ml i nasadkę dwudrożną (w której montuje się termometr i chłodnicę zwrotną, zamkniętą rurką z chlorkiem wapniowym) wlewa się roztwór 40 g 1,2-izopropylideno-α-D-glikofuranozy w 440 ml bezw. pirydyny. Do roztworu tego mieszając wkrapla się roztwór 31,2 g chlorku p-toluenosulfonowego (8) w 280 ml suchego chloroformu. Szybkość wkraplania reguluje się tak, aby temperaturę mieszaniny reagującej utrzymać w granicach 25—30°. Po wkropleniu całkowitej ilości roztworu chlorku p-toluenosulfonowego mieszaninę reakcyjną pozostawia się na 12 godz. w temperaturze pokojowej, po czym z kolby destylacyjnej poj. 500 ml oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem pirydynę i chloroform z łaźni wodnej o temperaturze nie wyższej niż 40°, dolewając roztwór porcjami. Kolbę destylacyjną z pozostałym gęstym olejem umieszcza się w dużym eksykatorze próżniowym nad stęż. kwasem siarkowym i suszy do zaniku zapachu pirydyny, po czym rozpuszcza się w małej ilości eteru zmieszanego z wodą. Następnie w rozdzielaczu oddziela się dolną warstwę wodną, a warstwę eterową przemywa kolejno małymi ilościami 0,1-proc. kwasu

solnego, 5-proc. roztworu kwaśnego węglanu sodowego i dwukrotnie wodą, po czym suszy bezw. siarczanem sodowym. Po przesączeniu rozpuszczalnik oddestylowuje się z łaźni wodnej o temperaturze nie przekraczającej 40°, a pozostały olej rozpuszcza w niewielkiej ilości eteru i przenosi do kolby stożkowej z szeroką szyją. Do roztworu wkrapla się powoli ligroinę (*tw.* 80—100°) aż do wyraźnego zmętnienia roztworu. Wytrącający się olej krystalizuje wskutek pocierania bagietką ścianek kolby. Po wykrystalizowaniu pierwszych kryształów ligroinę wkrapla się nadal bardzo ostrożnie, tak aby osiągnąć stosunek objętości eteru do objętości ligroiny 1 : 2. Mieszaninę pozostawia się na 12 godz. w otwartej kolbie, co umożliwia ulatnianie się eteru, a tym samym dalszą krystalizację (*9*). Otrzymane kryształy po odsączeniu na lejku sitowym i przemyciu małą ilością mieszaniny eteru i ligroiny (1 : 3) ponownie rozpuszcza się w eterze i analogicznie strąca ligroiną (*10*). Oddzielone kryształy suszy się nad parafiną w eksykatorze próżniowym.

Wydajność: 30—31 g (41—42% wyd. teor.).

Produkt krystalizuje w postaci dużych bezbarwnych igieł o *tt.* 107—108° (*11*).

D. 1,2-Izopropylideno-5,6-anhydro-α-D-glikofuranoza

W kolbie stożkowej poj. 300 ml rozpuszcza się 1,9 g sodu w 40 ml bezw. alkoholu metylowego. Po starannym oziębieniu roztworu mieszaniną drobno potłuczonego lodu z solą dodaje się od razu, energicznie poruszając kolbą w celu szybkiego zmieszania cieczy, chłodny roztwór 25 g 1,2-izopropylideno-6-[p-sulfotolilo]-α-D-glikofuranozy w 65 ml suchego chloroformu. Krzepnący natychmiast produkt reakcji pozostawia się na 15 min. w mieszaninie oziębiającej. Następnie dolewa się 40 ml zimnej wody i w rozdzielaczu o poj. 250 ml oddziela dolną warstwę chloroformową, a warstwę alkoholowo-wodną przemywa trzykrotnie 100 ml chloroformu. Połączone wyciągi chloroformowe suszy się bezw. siarczanem sodowym i po odsączeniu go oddestylowuje porcjami chloroform pod zmniejszonym ciśnieniem, z kolby destylacyjnej poj. 250 ml. Pozostałą już krystaliczną 1,2-izopropylideno-5,6-anhydro-α-D-glikofuranozę przekrystalizowuje się z benzenu.

Wydajność: 10—12 g (63—76% wyd. teor.).

Produkt krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł o *tt.* 133—134°.

Uwagi

1. W spisie odczynników podano mniejsze ilości rozpuszczalników niż potrzeba do przerobienia całego preparatu; po użyciu więc rozpuszczalnika przed przystąpieniem do dalszych czynności należy rozpuszczalnik zregenerować przez destylację.

2. Potrzebny jest albo kwas octowy, albo kwas azotowy w zależności

od tego, czy 1,2;5,6-dwuizopropylideno-α-D-glikofuranozę hydrolizuje się kwasem octowym, czy też azotowym.

3. Kondensację można również prowadzić w kulistej kolbie z szeroką szyją, poj. 4 l, stosując bardzo szybkie mieszanie mechaniczne.

4. Potrzebna jest albo kolba kulista z trzema szyjami i nasadka dwudrożna, albo kolba kulista z szeroką szyją z nasadką z czterema tubusami (kolba Bomera).

5. Aceton po osuszeniu bezw. węglanem potasowym powinien być najwyżej raz destylowany w granicach 2—3°. Przy użyciu bardzo czystego acetonu kondensacja przebiega o wiele trudniej. Aceton oddestylowany z mieszaniny poreakcyjnej kondensuje się ponownie z α-D-glikopiranozą dopiero po dodaniu 0,5% aldehydu octowego. Jednak w tym przypadku mieszanina reakcyjna jest ciemniejsza, a otrzymana 1,2;5,6-dwuizopropylideno-α-D-glikofuranoza trudno krystalizuje z powodu zanieczyszczeń produktami kondensacji glikozy z aldehydem.

6. W praktyce, gdy nie chodzi o ścisłe skontrolowanie wydajności każdego etapu syntezy, powstałą tu ubocznie 1,2-izopropylideno-α-D-glikofuranozę korzystniej jest krystalizować, ze względu na mniejsze straty, łącznie z produktem otrzymanym w wyniku następnego przejścia syntezy.

7. Bardzo często sucha pozostałość tak mocno przylega do ścianek kolby, że wydobycie jej napotyka na duże trudności. W takim przypadku ostudzoną już po destylacji kolbę należy zanurzyć na kilka chwil do wrzącej łaźni wodnej i po wyjęciu niezwłocznie oderwać substancję od rozgrzanych ścianek kolby.

8. Surowy chlorek p-toluenosulfonowy oczyszcza się przez rozpuszczenie w 1 części zimnego acetonu, odbarwienie — za pomocą wstrząsania (na zimno) z węglem aktywnym i przesączenie do mieszaniny wody z lodem. Wydzielające się natychmiast drobne, białe kryształki po odsączeniu na lejku sitowym i wysuszeniu w eksykatorze próżniowym topią się w temp. 67—68°.

9. Mając do dyspozycji krystaliczną 1,2-izopropylideno-6-[p-sulfotolilo-α-D-glikofuranozę wygodniej jest po wystąpieniu zmętnienia zaszczepić roztwór niż pocierać bagietką ściany naczynia.

10. 1,2-Izopropylideno-6-[p-sulfotolilo]-α-D-glikofuranozy nie można krystalizować z wrzącego eteru, gdyż ulega ona częściowemu rozkładowi.

11. 1,2-Izopropylideno-6-[p-sulfotolilo]-α-D-glikofuranoza ulega rozkładowi przy dłuższym przechowywaniu.

Metody otrzymywania

1,2;5,6-Dwuizopropylideno-α-D-glikofuranozę można otrzymać przez kondensację α-D-glikozy z bezw. acetonem wobec stęż. kwasu siarkowego [J. Bell, J. Chem. Soc. **1936,** 1874].

1,2;5,6-Dwuizopropylideno-α-D-glikofuranozę otrzymuje się również z β-D-glikozy przez kondensację z acetonem wobec następujących czynników kondensujących: chlorowodoru [E. Fischer, Ch. Rund, Ber. **49**, 93 (1916); P. A. Levene i in. J. Biol. Chem. **48**, 236 (1921)], bezw. siarczanu miedziowego [H. Ohle, Ber. **57**, 1566 (1924)], pięciotlenku fosforu [L. Smith, J. Lindberg, Ber. **64**, 505 (1931)] oraz przez kondensację z acetonem α-D-glikozy wobec kwasu siarkowego i bezw. siarczanu miedziowego jako środka kondensującego [K. Freudenberg, K. Smeykal, Ber. **59**, 107 (1926)].

1,2-Izopropylideno-α-D-glikofuranozę otrzymuje się przez hydrolizę 1,2;5,6-dwuizopropylideno-α-D-glikofuranozy za pomocą kwasu octowego [K. Freudenberg, W. Dürr, H. Hochstetter, Ber. **61**, 1741 (1928)] lub azotowego [H. W. Coles, L. D. Goodhue, R. M. Hixon, J. Am. Chem. Soc. **51**, 523 (1929)] albo też przez częściową hydrolizę kwasem solnym [E. Fischer l. c. J. Irvine, J. Mac Donald, J. Chem. Soc. **107**, 1706 (1915)] lub kwasem siarkowym [T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, **29**, 144 (1946)].

346. KWAS GLUTAROWY

Opracował J. Grochowski

A. 1,3-Dwubromopropan

$$HOCH_2CH_2CH_2OH + 2HBr \xrightarrow{H_2SO_4} BrCH_2CH_2CH_2Br + 2H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Glikol trójmetylenowy	103 g	Kolba kulista	1,5 l
Kwas bromowodorowy 48-proc.	568 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy (d = 1,84)	442 g	Chłodnica Liebiga	
Kwaśny węglan sodowy 1-proc.		Rozdzielacz	
Chlorek wapniowy bezw.		Kolba destylacyjna	500 ml
		Łaźnia olejowa	

Do kolby kulistej poj. 1,5 l wlewa się 568 g (389 ml, 36 mola) 48-proc. kwasu bromowodorowego. Następnie dodaje się w pięciu porcjach 170 g (93 ml, 1,7 mola) stęż. kwasu siarkowego mieszając zawartość kolby po dodaniu każdej porcji. Do tej mieszaniny wprowadza się 103 g (1,35 mola) glikolu trójmetylenowego (o *tw.* 210—215°) i, powoli mieszając, 272 g (148 ml, 2,8 mola) stęż. kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną na siatce (po dodaniu kawałka porcelany) w ciągu 4 godz. Następnie destyluje się, stosując chłodnicę Liebiga, tak długo, aż z chłodnicy przestaną spływać krople ciężkiego oleju. W rozdzielaczu oddziela się z destylatu dolną warstwę 1,3-dwubromopropanu, którą przelewa się ponownie do rozdzielacza i płucze wodą, roztworem kwaśnego węglanu sodowego i znowu wodą. Tak otrzymany 1,3-dwubromopropan suszy się w ciągu 1 godz. bezw. chlorkiem wapniowym albo bezw. siar-

czanem sodowym, mieszając od czasu do czasu. Sączy się przez fałdowany sączek do kolby destylacyjnej i destyluje zbierając frakcję wrzącą w temp. 162—165°.

Wydajność: ok. 250 g (tj. 91% wyd. teor.) czystego dwubromopropanu.

B. Nitryl kwasu glutarowego

$$BrCH_2CH_2CH_2Br + 2NaCN \longrightarrow NCCH_2CH_2CH_2CN + 2NaBr$$

Odczynniki		Aparatura	
1,3-Dwubromopropan	250 g	Kolba kulista	2 l
Cyjanek sodowy	147 g	Wkraplacz	200 ml
Alkohol etylowy	500 ml	Chłodnica kulkowa	
Octan etylu	250 ml	Łaźnia wodna	
Siarczan sodowy bezw.		Lejek z dnem porowatym	
		Rozdzielacz	
		Kolba Claisena	500 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Chłodnica powietrzna	

W kolbie kulistej poj. 2 l, zamkniętej korkiem, w którym umieszczono wkraplacz i chłodnicę zwrotną, ogrzewa się pod wyciągiem na łaźni wodnej 147 g (3 mole) miałko sproszkowanego cyjanku sodowego i 150 ml wody aż do rozpuszczenia się cyjanku. Następnie w ciągu 30 min. wkrapla się 250 g (126 ml, 1,24 mola) 1,3-dwubromopropanu rozpuszczonego w 500 ml alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 35 godz. i odpędza alkohol. Po ochłodzeniu pozostałości do temperatury pokojowej dodaje się 200 ml octanu etylu, dobrze miesza i sączy przez lejek z dnem porowatym. Osad na sączku przemywa się 50 ml octanu etylu, przesącz rozdziela w rozdzielaczu, a warstwę wodną wylewa. Warstwę estrową (górną) suszy się bezw. siarczanem sodowym. Następnie z kolby Claisena destyluje się octan etylu (ok. 245 ml) pod ciśnieniem zwykłym, a potem pod ciśnieniem zmniejszonym nitryl kwasu glutarowego. *Tw.* 139—140°$_8$.

Wydajność: 95 g (tj. 81% wyd. teor.).

C. Kwas glutarowy

$$NCCH_2CH_2CH_2CN + 4H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow HOOCCH_2CH_2CH_2COOH + (NH_4)_2SO_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Nitryl kwasu glutarowego	60 g	Kolba kulista	2 l
Kwas siarkowy 50-proc.	900 g	Chłodnica zwrotna	
Siarczan amonowy		Rozdzielacz	2 l
Eter etylowy	200 ml	Kolba stożkowa	2 l
Siarczan wapniowy lub siarczan magnezowy bezw.			
Chloroform			

W kolbie kulistej poj. 2 l ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 godz. mieszaninę 60 g (0,639 mola) nitrylu kwasu glutarowego oraz 900 g 50-proc. kwasu siarkowego. Ostudzony roztwór nasyca się siarczanem amonowym i ekstrahuje się eterem etylowym cztery razy po 50 ml. Wyciąg suszy się bezw. siarczanem wapniowym lub magnezowym. Roztwór sączy się przez sączek fałdowany do kolby stożkowej i oddestylowuje eter z łaźni wodnej. Pozostały kwas glutarowy w ilości ok. 69 g (ok. 82% wyd. teor.) krystalizuje po ostudzeniu. *Tt.* wynosi 97—97,5°. Po przekrystalizowaniu z chloroformu lub benzenu *tt.* wynosi 97,5—98°.

Metody otrzymywania

Kwas glutarowy można otrzymać przez traktowanie dwucyjanku trójmetylenowego dymiącym kwasem solnym [Reboul, Compt. rend. 82, 1197, Ann. chim. phys. [5] 14, 501 (1878)] lub roztworem KOH [Markownikow, Ann. 182, 341 (1876)] i z malonianu i aldehydu mrówkowego (Org. Synth. Coll. Vol. 2, 290).

XLII. SYNTEZY KONTAKTOWE

Opracował E. Treszczanowicz

Syntezy kontaktowe zachodzą w układach niejednorodnych w obecności katalizatorów stałych, tzw. kontaktów. Kontakt przyśpiesza przebieg reakcji i ustalenie się równowagi. Reakcje kontaktowe przebiegają w fazie gazowej lub ciekłej zarówno pod ciśnieniem zwykłym, zwiększonym, jak i zmniejszonym.

Prowadząc syntezę kontaktową należy zdawać sobie sprawę z mechanizmu procesu kontaktowego oraz z tego, co się dzieje na kontakcie, np. w razie zmiany obciążenia kontaktu substratami.

Należy zwracać specjalną uwagę na zachowanie się substratów przed zetknięciem się ich z kontaktem oraz na zachowanie się produktów po opuszczeniu kontaktu. Jednocześnie należy obserwować, czy zachodzą reakcje: np. uboczne, wtórne, współbieżne itp. [E. Treszczanowicz, Kataliza i katalizatory. Praca zbiorowa, 121 (1952)].

Znajomość tych czynników ma szczególne znaczenie dla otrzymywania produktów syntezy o odpowiedniej czystości.

Dobór kontaktu

Dobry kontakt powinien być nie tylko aktywny i przyspieszać ustalanie się równowagi, lecz powinien:

1. działać specyficznie i selektywnie w kierunku pożądanej reakcji, nie powodować reakcji ubocznych, wtórnych;

2. być odporny na zatrucie i zdolny do regeneracji;

3. nie ulegać przebudowie i zmianom chemicznym ani rekrystalizacji w warunkach procesu;

4. wykazywać dobre przewodnictwo cieplne;

5. posiadać odpowiednie własności mechaniczne i nie ulegać erozji przez gazy i pary;

6. mieć odpowiedni kształt i wielkość ziarna.

W praktyce kontakt rzadko spełnia wszystkie powyższe warunki. Dla każdego rodzaju syntezy inne względy decydują o tym, z których własności można zrezygnować dobierając kontakt. Dobór kontaktu działającego specyficznie i selektywnie ma bardzo duże znaczenie. Przy obecnym stanie wiedzy o kontaktach dobór ten odbywa się przeważnie empirycznie, a więc na podstawie badań wpływu zmian składu i sposobu

przygotowania kontaktu. Posługujemy się przy tym niekiedy pewnymi analogiami korzystając z bogatego materiału doświadczalnego. Jest to jednak nie wystarczające, gdyż w procesach kontaktowych obok kontaktu duże znaczenia ma budowa cząsteczki substratu, jej stan energetyczny, właściwości adsorpcyjne na kontakcie itp.

Jak dotąd niezmiernie rzadko dokonuje się doboru kontaktu na podstawie przesłanek teoretycznych [O. Beeck, Reviews of modern physics, **1**, 61 (1945)].

Wpływ warunków przygotowywania kontaktu na jego aktywność

Podczas dysocjacji termicznej (lub reakcji odwrotnej) głównym procesem prowadzącym do powstania aktywnej fazy stałego kontaktu jest zjawisko tworzenia się zarodków nowej fazy stałej. Powstaje wtedy bardzo rozdrobniony produkt o wielkiej liczbie usterek w budowie sieci krystalicznej, które wiąże się z pojęciem miejsc aktywnych.

We wszystkich reakcjach z udziałem faz stałych i gazów tworzy się tym większa liczba zarodków nowej fazy, im dalej od położenia równowagi przebiega proces genetyczny. Pragnąc otrzymać aktywne fazy stałe proces należy prowadzić w warunkach różniących się znacznie od warunków równowagi, np. reakcję dysocjacji termicznej należy prowadzić pod niskim ciśnieniem w wysokiej temperaturze, reakcję redukcji tlenków wodorem — stosując bardzo szybki przepływ gazu redukującego itd. Oddalenie od stanu równowagi układu reagującego można uważać za miarę nadwyżki energii procesu powstawania nowej fazy stałej. Od wielkości tej energii zależą: szybkość powstawania nowej fazy stałego kontaktu, wielkość kryształów, liczba usterek w ich budowie, liczba obcych elementów w sieci krystalicznej kontaktu, a tym samym aktywność kontaktu. Przejście od jednego etapu przygotowania kontaktu do drugiego stwarza również możliwość wzrostu energii swobodnej kontaktu. Najczęściej stosowane w syntezie kontakty tlenkowe przygotowuje się przeważnie przez strącanie wodorotlenków z roztworów soli, suszenie i prażenie. Przeważnie strąca się wodorotlenki z azotanów odpowiednich metali, gdyż wypłukanie i usunięcie innych anionów, np. SO_4^{--} i Cl^- jest utrudnione. Jedną z ważniejszych zasad przygotowywania kontaktu tlenkowego jest dokładne wypłukanie od anionów strąconego wodorotlenku. Decydujący wpływ na strukturę wydzielających się osadów, własności mechaniczne, aktywność kontaktu, selektywność jego działania ma temperatura strącania, pH środowiska i szybkość strącania.

Dla kontaktów wieloskładnikowych nie bez znaczenia jest kolejność strącania składników, np. czy strąca się wlewając węglan sodowy do roztworu soli, czy też na odwrót.

Kolejne etapy przygotowywania kontaktu, jak suszenie i prażenie, traktowanie powietrzem lub wodorem, jak wynika z powyższego, mają duże znaczenie. Suszenie i prażenie nie powinno odbywać się w zbyt wysokiej temperaturze, gdyż wtedy następuje rekrystalizacja tlenku.

Zmiana sposobu przygotowywania wpływa czasem nie tylko na aktywność, lecz także na selektywność i kierunek działania kontaktu. Na przykład miedź otrzymana z tlenku miedziowego uzyskanego przez strącenie powoduje odwodornienie i dehydratację cykloheksanolu, podczas gdy otrzymana przez prażenie azotanu powoduje jedynie odwodornienie.

Wiadomo, że na aktywność kontaktu znaczny wpływ wywierają małe ilości zanieczyszczeń (wpływ promotorujący). Większe ilości tego samego zanieczyszczenia zmniejszają często aktywność kontaktu lub nadają reakcji inny kierunek. Na przykład gdy do kontaktu dwuskładnikowego $ZnO + Cr_2O_3$, stosowanego zwykle do syntezy metanolu (pod zwiększonym ciśnieniem), wprowadzić nieco tlenku potasowego to z mieszaniny $CO + H_2$ otrzymuje się alkohol izobutylowy.

Przygotowując kontakt należy więc przestrzegać ściśle podanych przepisów. Odchylenie od przepisów może niekiedy spowodować zmniejszenie aktywności kontaktu lub nadanie reakcji niepożądanego kierunku.

Przyczyny utraty aktywności kontaktu są rozmaite: blokowanie powierzchni kontaktu, rekrystalizacja, inne zmiany kontaktu podczas reakcji lub wreszcie zatrucie kontaktu.

Podczas procesu kontaktowego należy unikać kierowania rozpylonych kropelek cieczy organicznych na kontakt, gdyż powoduje to szybkie zmniejszenie jego aktywności.

Jedną z ważniejszych zasad jest przestrzeganie dużej czystości par substratów kierowanych na kontakt. Niektóre zanieczyszczenia znajdujące się w substratach nawet w niedużej ilości ulegają polimeryzacji lub kondensacji i powodują blokowanie powierzchni kontaktu. Wielkocząsteczkowe produkty reakcji wtórnych i ubocznych również blokują powierzchnię aktywną. Najczęściej obserwuje się blokowanie powierzchni kontaktu węglem pochodzącym z daleko posuniętego odwodornienia związków organicznych lub z rozkładu związków organicznych zawierających tlen, np. z reakcji wtórnej: $2CO \rightarrow C + CO_2$.

Trucizny kontaktów chemisorbowane na miejscach aktywnych hamują szybkość reakcji. Dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na stopień czystości substratów, szczególnie gazów przemysłowych, usuwać z nich związki siarkowe, tlenek węgla, fosforowodór i inne.

Podczas uwodorniania naftalenu zawartość tionaftenu w substracie nie może przekraczać ok. 0,02%, a zawartość tlenku węgla w wodorze używanym do uwodorniania powinna wynosić nie więcej niż ok. 0,1%.

Większa zawartość tlenku węgla wyraźnie hamuje szybkość reakcji uwodorniania. Na szybkość uwodorniania niekorzystnie wpływa również większa od 0,4% zawartość tlenu w wodorze.

Podczas syntez kontakty ulegają różnego rodzaju zmianom. Na przykład często obserwuje się erozję pod wpływem przepływu substratów, rekrystalizację na skutek przegrzań, spulchnienie kontaktu pod wpływem sił występujących podczas reakcji kontaktowej na granicy faz. Niekiedy obserwuje się, że kontakt w pierwszym okresie swego „życia" pracuje inaczej niż w okresie późniejszym.

Jeśli kontakt stopowy cynkowo-żelazowy zawiera tlenki żelaza, to w pierwszym okresie „życia" podczas odwodorniania cykloheksanolu powoduje częściowy rozkład cykloheksanonu z wydzieleniem tlenku węgla i węgla w reakcji: $2CO \rightarrow C + CO_2$. Poza tym w początkowym okresie „życia" katalizatora powstaje również fenol na skutek odwodornienia pierścienia. Po upływie pewnego okresu czasu po zablokowaniu miejsc aktywnych tlenku żelaza kontakt zaczyna pracować prawidłowo i powstaje jedynie cykloheksanon.

Aparatura

W laboratorium reakcje kontaktowe w fazie gazowej prowadzi się w reaktorach typu rurkowego. W procesach egzotermicznych ze względu na łatwość przegrzań kontaktu pod wpływem wydzielającego się ciepła reakcji rurka reakcyjna powinna mieć zwykle niedużą średnicę (ok. 24 mm). W procesach endotermicznych, w zależności od pożądanego stopnia przereagowania oraz od wielkości zasilania średnica rurki wynosi 60 mm i więcej. Podczas reakcji egzotermicznej, głównie w celu zmniejszenia przegrzań na kontakcie oraz ze względu na możliwość przesunięcia przy tym równowagi, pracuje się z dużym nadmiarem jednego z substratów. Np. podczas uwodorniania stosuje się ok. 30—40-krotny nadmiar ilości cyrkulującego wodoru w stosunku do ilości zużywanej w reakcji. Daje to możność utrzymania wymaganej temperatury kontaktu nawet przy znacznym jego obciążeniu substratem uwodornianym. Reakcję pod zwiększonym ciśnieniem prowadzi się periodycznie w autoklawach, a w sposób ciągły — w specjalnych reaktorach.

Pomiar temperatury na kontakcie powinno się prowadzić za pomocą sprawdzonej termopary i przy użyciu sprawdzonego galwanometru umożliwiającego odczytanie temperatury z dokładnością $\pm 2^0$. Koniec termopary powinien być umieszczony w środku warstwy kontaktu. Termopara powinna być przesuwana w rurce, co stwarza możność sprawdzenia rozkładu temperatury w rurce podczas prowadzenia reakcji.

Tworzywo pochwy termopary zawsze należy tak dobrać, aby było obojętne w stosunku do substratów i produktów reakcji.

Tworzywo reaktora lub rurki reakcyjnej powinno być również obojętne względem substratów i produktów reakcji. W preparatyce najczęściej stosuje się szkło trudno topliwe lub kwarc. W procesach egzotermicznych, w których odprowadzanie ciepła ma duże znaczenie, np. w reakcjach utleniania węglowodorów stosuje się specjalną stal kwaso- i ognioodporną, miedź zaś — w reakcjach uwodorniania i odwodorniania.

Dozowanie małych ilości substratu ciekłego, tzw. obciążenie kontaktu (zasilanie), reguluje się za pomocą specjalnej biurety półautomatycznej przedstawionej na rys. 185, pracującej na zasadzie flaszki Mariotte'a. Szybkość dozowania podaje się w kroplach na minutę lub w mililitrach na litr kontaktu na godzinę.

Substraty gazowe wprowadza się regulując szybkość przepływu przez wyskalowany przepływomierz (fleometr), ilość gazu mierzy się za pomocą gazomierza mokrego.

Próba szczelności aparatury. W celu sprawdzenia szczelności aparatury wytwarza się w niej nadciśnienie, a wszystkie połączenia i niepewne miejsca pokrywa się pianą mydlaną, co pozwala na łatwe wykrycie nieszczelności.

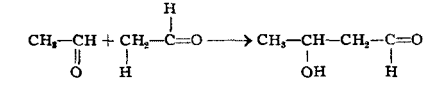
Przed uruchomieniem aparatury usuwa się z niej powietrze przepłukując obojętnym gazem, np. azotem. Podczas reakcji uwodorniania i odwodorniania wprowadza się z kolei wodór w celu usunięcia azotu.

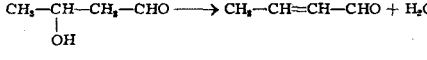
Dokładne dane dotyczące reakcji kontaktowych można znaleźć w następujących monografiach [B. N. Dołgow, Kataliza w chemii organicznej, PWT, Warszawa, 1953; H. W. Lohse, Catalytic chemistry, New York 1945; S. Berkman, J. C. Morrell, G. Egloff, Catalysis inorganic and organic, New York 1940; Praca zbiorowa: Kataliza i Katalizatory, PWT, Warszawa 1952].

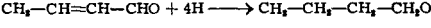
347. ALKOHOL BUTYLOWY

(butanol-1)

Opracował E. Treszczanowicz



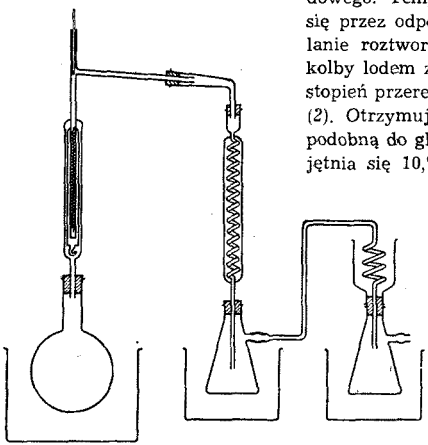




A. Aldehyd krotonowy

Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd octowy	128 g	Kolba z trzema szyjami	300 ml
Wodorotlenek sodowy	1,03 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas octowy lod.	2,67 g	Chłodnica zwrotna	
		Wkraplacz	
		Kolba kulista	200 ml
		Kolumna Widmera	
		Chłodnica spiralna	
		Przedłużacz	

Do 128 g świeżo przedestylowanego aldehydu octowego, znajdującego się w kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 300 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i długą chłodnicę zwrotną, mieszając wkrapla się w ciągu 4 godz. 82,5 g 1,25-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Temp. 10—15° (*1*) utrzymuje się przez odpowiednie powolne wkraplanie roztworu NaOH oraz chłodzenie kolby lodem z solą. W tych warunkach stopień przereagowania wynosi ok. 55% (*2*). Otrzymuje się prawie bezbarwną, podobną do gliceryny ciecz, którą zobojętnia się 10,7 g 25-proc. kwasu octowego w celu przerwania reakcji aldolizacji (*3*). Następnie surowy aldol poddaje się destylacji w aparaturze przedstawionej na rys. 184.



Rys. 184

Najpierw oddestylowuje niezmieniony aldehyd w ilości 56,2 g i zachodzi dehydratacja aldolu z wytworzeniem aldehydu krotonowego. Jako frakcja druga, wrząca w temp. 80—97° destyluje heteroazeotrop woda-aldehyd krotonowy. Po ochłodzeniu do temp. 10° przenosi się go do rozdzielacza. Ochładzanie ma na celu lepsze rozwarstwienie się heteroazeotropu i otrzymanie aldehydu krotonowego o możliwie małej zawartości wody. W warstwie wodnej (62,6 g) znajduje się 11,3 g aldehydu krotonowego, warstwa organiczna (47,5 g) zawiera 42,7 g aldehydu krotonowego. Całkowite odwodnienie aldehydu krotonowego osiąga się przez ponowną

destylację, w czasie której oddestylowuje najpierw heteroazeotrop woda-aldehyd, a następnie czysty produkt.

Wydajność aldehydu krotonowego po odliczeniu zregenerowanego aldehydu octowego wynosi 97,2% wyd. teor.

Uwagi

1. Najkorzystniej przebiega aldolizacja w temp. 10—15°.

2. Reakcję należy przerwać po osiągnięciu stopnia przemiany 60%. Dalsze prowadzenie reakcji powoduje znaczny spadek wydajności na skutek tworzenia się produktów dalszej kondensacji.

3. Aldol w środowisku alkalicznym ulega dalszym kondensacjom, a w środowisku kwaśnym zachodzi dehydratacja prowadząca do aldehydu krotonowego. Szybkość dehydratacji wzrasta w wyższej temperaturze. Dlatego aldehyd krotonowy otrzymuje się destylując aldol w środowisku lekko kwaśnym lub kwaśnym.

B. Alkohol butylowy

(butanol-1)

Odczynniki

Aldehyd krotonowy 94-proc. (25 ml) 21,3 g
Wodór z butli
Azot z butli
Zasadowy węglan miedziowy 27 g
Żel kwasu krzemowego 9-proc. 20 ml
Pumeks 80 cm^3

Aparatura

Biureta automatyczna
Piec elektryczny
Reaktor 100 ml
Termopara żelazowo-konstantanowa (sprawdzona)
Miliwoltomierz cechowany w skali Celsjusza
Amperomierz
Transformator
Chłodnica spiralna
Chłodnica kulkowa
Odbieranik w kształcie rozdzielacza
Manometr
Płuczki
Manostat
Rozgałęziacz szklany
Przepływomierz (cechowany na przepływ wodoru przy użyciu gazomierza mokrego)

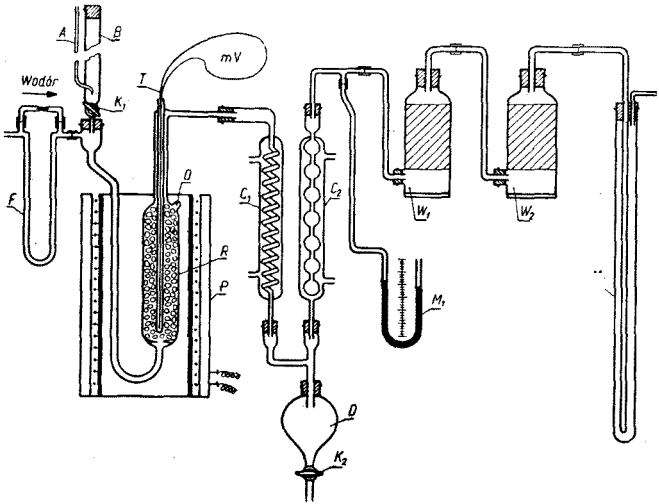
Aparaturę zestawia się tak, jak przedstawiono na rys. 185.

Pipetę reakcyjną wykonaną ze szkła trudnotopliwego napełnia się kontaktem przez otwór, który następnie zatapia się.

Po przepłukaniu aparatury azotem i następnie wodorem za pomocą przepływomierza nastawia się przepływ wodoru, ok. 20—30-krotny w stosunku do ilości teoretycznie potrzebnej (w stosunku do podanego niżej

obciążenia kontaktu).Temperaturę kontaktu utrzymuje się w granicach 180—200° (*1*). Obciążenie kontaktu aldehydem krotonowym powinno wynosić stale 20 ml/100 ml kontaktu na godzinę.

Nadmiar wodoru jest korzystny, gdyż przesuwa równowagę w kierunku uwodornienia oraz polepsza warunki cieplne na kontakcie dzięki uno-



Rys. 185. *A* — rurka ϕ 2 mm, *B* — biureta automatyczna, C_1, C_2 — chłodnice, *D* — odbieralnik, *F* — przepływomierz, K_1, K_2 — krany, M_1 — manometr wodny różnicowy, M_2 — manostal, *mV* — miliwoltomierz cechowany na temperaturę w °C, *O* — otwór do napełnienia reaktora kontaktem, *P* — piec elektryczny wypełniony opiłkami metalowymi, *R* — reaktor, *T* — termopara w rurce ϕ 3 mm, W_1, W_2 — wieże

szeniu ciepła przez przepływający wodór. Otrzymany surowy produkt o $n_D^{20} = 1{,}3999$; (wg danych zaczerpniętych z literatury $n = 1{,}3991$) zawiera 0,5—2% wag. aldehydu masłowego oraz acetale i estry w ilości nie przekraczającej 0,5% każdego z tych zanieczyszczeń (*2*). Jeśli uwodornienie prowadzi się wobec 40-krotnego nadmiaru wodoru, to surowy produkt nie zawiera zupełnie aldehydu masłowego. Uchodzący z aparatury nadmiar wodoru wysycony jest parami alkoholu butylowego w ilościach odpowiadających prężności pary w temperaturze panującej w chłodnicy. W przypadku chłodzenia wodą pary te adsorbuje się w wieży z węglem aktywnym. Prowadząc doświadczenie z 20-krotnym nadmiarem wodoru

w temp. 180° i przepuszczając 18,2 g aldehydu, w ciągu 1 godz. przez reaktor zawierający 100 ml kontaktu otrzymuje się w kondensacie 8,2 g alkoholu butylowego, w pierwszej wieży 8,1 g, a w drugiej — 1,9 g. Straty wynoszą 1,1 g. Wydajność alkoholu butylowego wynosi 96% (3) wówczas, gdy z węgla aktywnego zaadsorbowany alkohol butylowy wydziela się przez destylację z parą wodną. W przypadku niewydzielania alkoholu zaadsorbowanego na węglu aktywnym wydajność wynosi 43%.

Przygotowanie kontaktu

Zasadowy węglan miedziowy. Do roztworu składającego się z 118 cz. kryst. węglanu sodowego w 1000 cz. wody destylowanej, wlewa się cienkim strumieniem, mieszając równocześnie, roztwór zawierający 97 cz. kryst. azotanu miedziowego, rozpuszczonego w 1000 cz. wody destylowanej. Powstały przez zmieszanie bezpostaciowy osad ogrzewa się w ciągu 2 godz. na łaźni wodnej utrzymując temp. 40°, a następnie odstawia do dnia następnego. Dzięki temu źle sączący się bezpostaciowy osad zasadowego węglanu miedziowego $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ zamienia się na drobno krystaliczną sól, łatwą do oddzielenia przez dekantację. Osad należy myć początkowo przez dekantację aż do zaniku jonów NO_3^- (próba z dwufenyloaminą), a następnie po przesączeniu i dodatkowym przemyciu suszyć w temp. 50°. Suszenie w temperaturze wyższej nie jest wskazane. Suchy osad zasadowego węglanu po zmieleniu należy przesiać przez sito ok. 6400 oczek na cm^2. Otrzymaną sól miedziową używa się do dalszego przygotowania kontaktu.

Pumeks. Pumeks (najlepiej pochodzenia włoskiego) pociąć na kawałki o wielkości 3—4 mm. W celu uwolnienia pumeksu od żelaza i ewentualnych zanieczyszczeń gotuje się go w 10-proc. czystym kwasie azotowym zmieniając kwas aż do zaniku jonów żelaza (próba z żelazocyjankiem potasowym). Następnie pumeks przemywa się wodą destylowaną aż do zaniku reakcji z dwufenyloaminą na jony NO_3 i suszy w temp. 105°.

Osadzanie zasadowego węglanu miedziowego na pumeksie. 10 ml wody destylowanej, 20 ml 9-proc. żelu kwasu krzemowego (jako lepiszcza) i 27 g zasadowego węglanu miedziowego miesza się dokładnie w parowniczce porcelanowej, a następnie do otrzymanej pasty dodaje się 80 cm^3 pumeksu. Przygotowaną pastę osadza się na pumeksie mieszając bagietką lub lepiej w młynku kulowym (bez kul). Tak przygotowany kontakt w stanie wilgotnym ładuje się do rury reakcyjnej.

Redukcja kontaktu. Załadowany kontakt suszy się w rurze reakcyjnej w atmosferze przepływającego azotu w temp. 100°. Po usunięciu większej części wody wprowadzonej w nadmiarze oraz powstałej z odwodnienia wodorotlenku miedziowego włącza się przepływ wodoru z szybkością ok. 100 l/godz. Po wyłączeniu przepływu azotu podwyższa się temperaturę na

kontakcie utrzymując ją w czasie redukcji w granicach 180—200°. Po upływie 48 godz., gdy w wodorze już nie stwierdza się obecności dwutlenku węgla, kontakt można uważać za gotowy do uwodorniania.

Redukowanie kontaktu w temp. powyżej 200° wpływa na obniżenie jego aktywności.

Uwagi

1. W nieodpowiednich warunkach, a mianowicie w temperaturze poniżej temperatury optymalnej część aldehydu może nie przereagować i przejść do produktu reakcji. Może nastąpić także niecałkowite uwodornienie substratu z wysyceniem tylko wiązania podwójnego, np. przy zbyt małym nadmiarze wodoru lub w temperaturach różnych od temperatury optymalnej. Otrzymuje się wtedy aldehyd masłowy. W obecności pewnych kontaktów może nastąpić redukcja tylko grupy karbonylowej, prowadząca do otrzymania alkoholu α, β-nienasyconego o 4 atomach węgla w cząsteczce. Łagodne warunki termiczne reakcji oraz duży nadmiar wodoru nie powinny stwarzać możliwości krakowania substratu.

2. Obok powyżej wymienionych reakcji częściowego uwodornienia mogą przebiegać również wtórne reakcje kondensacji prowadzące do aldolu masłowego.

3. Oznaczanie liczby jodowej otrzymanego produktu. Odważoną próbkę wynoszącą 0,2—0,5 g rozpuszcza się w kolbie poj. 250 ml w 10 ml chloroformu. Do otrzymanego w ten sposób roztworu w zależności od odważki dodaje się 25—70 ml odczynnika Hanusa (10 g BrJ w 500 ml lod. kwasu octowego), a następnie całą zawartość odstawia na okres 1 godz. w ciemne miejsce. Następnie dodaje się ok. 20 ml 10-proc. roztworu KJ i 100 ml wody. Wytrącony wolny jod miareczkuje się 0,1 *n* roztworem $Na_2S_2O_3$ aż do żółtawego zabarwienia, następnie po dodaniu skrobi — do końca. Liczbę jodową oblicza się według równania:

$$L_J = \frac{1{,}269\ (a-b)}{c}$$

w którym:

a — liczba ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ zużyta do ślepej próby,

b — „ „ „ „ „ „ do miareczkowania odważki

c — odważka.

Oznaczanie aldehydu krotonowego i masłowego w postaci oksymów. W kolbie miarowej poj. 50 ml rozpuszcza się 1 ml badanej substancji (lepiej odważyć 1 g) uzupełniając do pełna alkoholem etylowym, a następnie 5 ml otrzymanego roztworu dodaje się do 25 ml zobojętnionego 1-proc. alkoholowego roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy. Po

30 min. odmiareczkowuje się wolny kwas solny 0,1n NaOH wobec oranżu metylowego. Ponieważ wydajność oksymów wynosi ok. 94% należy wprowadzić odpowiedni współczynnik.

Oznaczanie estrów. Zawartość estrów w surowym butanolu oznacza się normalnie stosowaną metodą hydrolizując 100 ml produktu 50 ml 0,1 n NaOH w ciągu 0,5 godz. oraz odmiareczkowując nadmiar NaOH.

Oznaczanie acetali. Metoda oparta jest na hydrolizie acetali pod wpływem działania kwasu na aldehyd i dwie cząsteczki alkoholu. Wywiązujący się w czasie reakcji wolny aldehyd (destyluje z wodą w postaci azeotropu) pochłania się w roztworze chlorowodorku hydroksyloaminy. Powstaje przy tym oksym i równocześnie wywiązuje się kwas solny. Całkowitą ilość aldehydu w roztworze oznacza się odmiareczkowując uwolniony kwas. Z różnicy całkowitej ilości otrzymanego aldehydu (przy oznaczeniu acetali) i zawartości aldehydu wolnego oblicza się zawartość acetali.

Oznaczenie wykonuje się w sposób następujący: W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zadaje się odważoną próbkę surowego alkoholu, o znanej zawartości aldehydu, 10 ml 30-proc. kwasu siarkowego. Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się przez 15 min. w stanie wrzenia, po czym górny otwór chłodnicy zwrotnej łączy się z chłodnicą Liebiga i po wypuszczeniu wody z chłodnicy zwrotnej ogrzewa roztwór dalej, kierując kondensat do kolbki zawierającej 100 ml roztworu 1-proc. chlorowodorku hydroksyloaminy. Po oddestylowaniu ok. połowy cieczy można przerwać destylację i oznaczyć zawartość aldehydu zaabsorbowanego w odbieralniku.

Metody otrzymywania

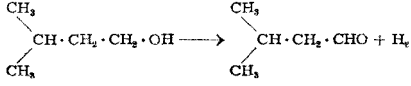
Opisana metoda oparta jest na pracy [B. N. Dołgowa, Kataliza w chemii organicznej, PWT Warszawa 1953]; oraz na literaturze patentowej [pat. am. 1788896 (1931), 1823865 (1921)].

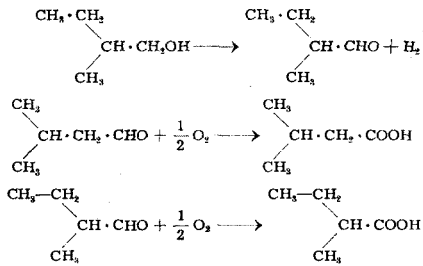
Alkohol butylowy otrzymuje się poza tym przez fermentację acetonobutylową zacieru skrobiowego przy pomocy mikroorganizmu *Bacillus amylobacter*.

348. KWAS IZOWALERIANOWY

(z alkoholu izoamylowego ,tj. z mieszaniny 3-metylobutanolu-1 i 2-metylobutanolu-1)

Opracował E. Treszczanowicz





A. Aldehyd izowalerianowy

Odczynniki

Alkohol izoamylowy (*tw.* 128—132°, n_D^{20} = 1,4077) (363 ml) 296 g
(Odczynniki podano do przygotowania 3000 cm³ kontaktu):
Siarczan cynkowy ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 500 g
Octan amonowy 200 g
Woda utleniona 3-proc. 5 ml
Siarczek amonowy roztwór 25-proc. 520 ml
Pumeks w kawałkach 3—4 mm 3000 cm³
Kwas solny ch. cz.

Aparatura

Biureta automatyczna 50 ml
Piec elektryczny z opiłkami mosiężnymi jako medium cieplnym
Reaktor szklany (rys. 186) poj. 60 cm³ kontaktu
Termopara żelazo-konstantan (sprawdzona)
Miliwoltomierz cechowany w skali Celsjusza
Amperomierz
Transformator
Odbieralnik w kształcie rozdzielacza
Manometr różnicowy

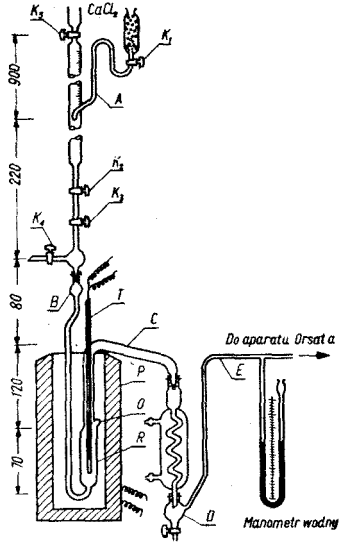
Aparaturę zestawia się według rys. 186. Po przepłukaniu aparatury azotem, a następnie wodorem, odparowalnik i reaktor ogrzewa się do temperatury o ok. 10—20° wyższej od temperatury wymaganej (390°). Następnie wkrapla się alkohol izoamylowy z biurety automatycznej ze stałą szybkością 90 kropel na minutę, co odpowiada około 1,5 ml/min na każde 60 ml kontaktu lub 1,5 l/godz na każdy litr kontaktu. W pierwszym okresie gazy poreakcyjne wypuszcza się na zewnątrz. Po ustaleniu się temperatury na kontakcie, tj. po upływie ok. 0,5 godz. opróżnia się odbieralnik *D* i rozpoczyna odbierać produkt. W razie kontrolowania procesu gazy poreakcyjne pobiera się do pipety gazowej.

Temperatura kontaktu w procesie odwodorniania w zależności od aktywności i czasu pracy kontaktu wynosi 390—450°. W przypadku kontaktu świeżego stosuje się temp. 390°. Skraplający się i zbierany w odbieralniku D produkt analizuje się na zawartość aldehydu izowalerianowego.

Z każdych 100 ml (81 g) alkoholu izoamylowego otrzymuje się ok. 82,5—85 ml (67,5 g) produktu surowego zawierającego 78—90% aldehydu

izowalerianowego. Straty wynoszą ok. 8% — głównie aldehydu, który uchodzi razem z wodorem wydzielającym się w czasie procesu odwodorniania. Wydajność aldehydu izowalerianowego w stosunku do alkoholu wynosi 73—74%. Produkt surowy oprócz aldehydu izowalerianowego i niezużytego alkoholu izoamylowego zawiera również estry (*1*). Z 363 ml (296 g) alkoholu otrzymuje się ok. 300 ml produktu surowego, który poddaje się oczyszczeniu.

Aldehyd izowalerianowy wyodrębnia się za pomocą destylacji heteroazeotropowej z wodą. W temp. 77° destyluje heteroazeotrop o składzie 88 cz. wag. aldehydu izowalerianowego oraz 12 cz. wag. wody. Do 300 ml (245 g) produktu surowego o zawartości np. 78,4% aldehydu izowalerianowego dodaje się 23 ml (27,7 g) wody, tj. ilość ściśle odpowiadającą zawartości aldehydu i składowi heteroazeotropu. Otrzymaną mieszaninę (268 g) poddaje się destylacji stosując kolumnę Widmera. Frakcja wrząca w temp. 73—86° rozwarstwia się, górna warstwa zawiera aldehyd, dolna zaś wodę. Po oddzieleniu warstw otrzymuje się 189 g aldehydu izowalerianowego o zawartości ok. 96,5% aldehydu C_5.



Rys. 186. *A* — rurka ϕ 2 mm, *B*, *E* — rurki ϕ wewn. 4 mm, *C* — rurka ϕ 11 mm, *D* — odbieralnik, K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 — krany, *O* — otwór do napełniania reaktora, *P* — piec elektryczny całkowicie wypełniony opiłkami mosiężnymi, *R* — reaktor ϕ wewn. 24 mm, dług. 96 mm

Kontakt

Jako kontakt stosuje się siarczek cynkowy przygotowany specjalnie i osadzony na kawałkach pumeksu uwolnionego od żelaza.

a. Siarczek cynkowy. 500 g siarczanu cynkowego ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) rozpuszcza się w 3 l wody destylowanej, dodaje 200 g octanu amonowego, a następnie 5 ml 3-proc. wody utlenionej. Tak przygotowany roztwór odstawia się na okres 48 godz. Po przesączeniu do naczynia, które można

szczelnie zamknąć, dodaje się 520 ml świeżo przygotowanego roztworu (z 25-proc. amoniaku) siarczku amonowego. Po uzupełnieniu do pełna wodą naczynie szczelnie zamyka się i zawiesinę siarczku cynkowego odstawia się do czasu aż wytrącony biały osad siarczku cynkowego osiądzie na dnie. Osad przemywa się przez dekantację wodą destylowaną zawierającą octan amonowy. Po dwóch dniach osad odsącza się i przemywa aż do zaniku reakcji na jony siarczanowe (próba z chlorkiem barowym).

Dekantację można pominąć, jednak odsączać nie można wcześniej niż po 2 dniach od chwili strącenia siarczku, gdyż w przeciwnym razie oddzielenie osadu nastręcza duże trudności. Przemyty osad suszy się w temp. 100°, a po zmieleniu przesiewa przez sito 60 (DIN).

b. Przygotowanie kontaktu. Przed załadowaniem do reaktora pumeks (60 cm^3) zwilża się wodą, a następnie obtacza w suchym pyle siarczku cynkowego. Powłokę siarczku osadzonego na pumeksie można utrwalić w bębnie używanym do drażetkowania lub w młynku kulowym (bez kul).

Tak przygotowany kontakt w stanie wilgotnym ładuje się do rury kontaktowej i przed rozpoczęciem doświadczenia suszy w atmosferze wodoru w temp. 200° w ciągu 12 godz.

Uwagi

1. Ponieważ reakcję odwodorniania alkoholu izoamylowego prowadzi się zwykle w temp. ok. 400°, więc może jej towarzyszyć termiczny rozpad aldehydu przez odszczepienie tlenku węgla i utworzenie węglowodorów.

Powstające w reakcji odwodorniania aldehydy mogą reagować również według reakcji Cannizzaro tworząc odpowiednie estry

$$2\,R\cdot CHO \longrightarrow RCH_2\cdot OOCR$$

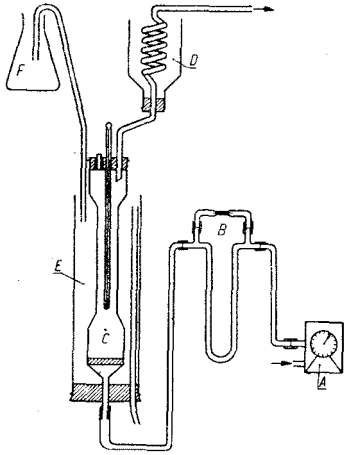
Aldehyd może także przereagować z obecnym jeszcze alkoholem dając odpowiedni acetal. Na skutek ubocznej reakcji odwodnienia alkoholu mogą powstać również węglowodory nienasycone, których obecność wykrywa się niekiedy w gazach poreakcyjnych.

B. Kwas izowalerianowy

Odczynniki		Aparatura
Aldehyd izowalerianowy	80 g	Naczynie reakcyjne
		Gazomierz mokry
		Przepływomierz
		Chłodnica zwrotna
		Urządzenie grzejne

Przygotowanie katalizatora. Jako katalizatora używa się izowalerianianu lub octanu manganawego. Rozpuszcza się 50 g chlorku mangana-

wego w 500 ml wody oraz 50 g węglanu sodowego w 500 ml wody. Do roztworu zawierającego sól manganawą wlewa się cienkim strumieniem roztwór węglanu sodowego, a następnie przez mieszaninę przepuszcza się w ciągu 2 godz. dwutlenek węgla, ażeby zapobiec utlenieniu się soli manganawej. Po wytrąceniu $MnCO_3$ osad odsącza się na lejku porowatym Schotta (G3) i przemywa wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony Cl^- (próba z roztworem $AgNO_3$). Następnie osad $MnCO_3$ rozpuszcza się w 100 g kwasu izowalerianowego. Ponieważ rozpuszczanie przebiega bardzo wolno, mieszaninę tę ogrzewa się na łaźni wodnej przez 36 godz., utrzymując temp. 25—30°. Następnie oddziela się lekkoróżową oleistą ciecz od niezużytego węglanu. Po częściowym odparowaniu nadmiaru rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się kryształki izowalerianianu manganawego. Przygotowuje się 50-proc. roztwór soli manganawej w kwasie izowalerianowym, którego używa się jako katalizatora do utleniania aldehydu.



Rys. 187.

Wykonanie utlenienia. Naczynie reakcyjne C (rys. 187) składa się z małego lejka porowatego (Schotta G3), do którego przylutowana jest zwężona w środku rura szklana. Urządzenie to gwarantuje duże rozproszenie powietrza w cieczy i długotrwały z nią kontakt. Pojemność użytkowa naczynia wynosi 100 ml.

Powietrze doprowadza się z butli kontrolując jego ilość za pomocą *gazomierza A*, a szybkość — za pomocą *przepływomierza B*. Użycie zwykłej chłodnicy wodnej nie zabezpiecza przed dużymi stratami aldehydu mającego dużą prężność pary w temperaturze reakcyjnej. Chłodzenie zaś lodem *D* zmniejsza te straty do minimum.

Zawartość naczynia reakcyjnego ogrzewa się umieszczając je w płaszczu *E*, przez który przepływa ciepła woda z ogrzewanego naczynia *F*. Temperaturę reguluje się szybkością przepływu wody. Do kontrolowania temperatury służy termometr umieszczony wewnątrz naczynia reakcyjnego.

Do naczynia reakcyjnego wprowadza się 100 ml substancji o zawartości

np. 92,1% aldehydu izowalerianowego dodając jako katalizatora 1 g 50-proc. roztworu izowalerianianu manganawego. Mieszaninę tę przed rozpoczęciem reakcji ogrzewa się do temp. 50° i przez cały czas trwania procesu temperaturę utrzymuje na tym samym poziomie. Powietrze przepuszcza się z szybkością 13 l/godz. W czasie reakcji pobiera się co 1 godz. próbkę 1 ml substancji i uzupełnia objętość świeżym aldehydem do stanu początkowego. Ilość wytworzonego kwasu izowalerianowego w pobranej próbce oznacza się miareczkowo za pomocą mianowanego roztw. NaOH wobec fenoloftaleiny. Reakcja nie dobiega do końca, po 9—20 godz. zawartość kwasu wynosi 78—80%. Wydajność kwasu izowalerianowego wynosi ok. 90% w stosunku do aldehydu.

Kwas izowalerianowy oczyszcza się przez destylację (1) przy użyciu kolumny wysokości 2 m, wypełnionej pierścieniami Raschiga (ϕ 5 mm). Do surowego kwasu dodaje się ok. 10% (wagowo) wody. Zanieczyszczenia takie, jak alkohol C_5, aldehyd C_5 i odpowiednie estry, oddestylowywuje się jako przedgon w postaci heteroazeotropów z wodą.

Z 500 g surowego kwasu o zawartości np. 77,87% kwasu otrzymuje się 355 g frakcji wrzącej w temp. 174—176°, która zawiera ok. 99% kwasu izowalerianowego o $n_D^{25} = 1{,}4038$ i gęstości $d = 0{,}9297$).

Uwagi

1. Surowy kwas izowalerianowy można również uwolnić od zanieczyszczeń poddając go destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu kolumny o wysokości 1,3 m wypełnionej pierścieniami Raschiga (ϕ 5 mm).

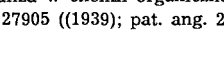
Metody otrzymywania

Kwas izowalerianowy otrzymuje się przez utlenianie alkoholu izoamylowego za pomocą nadmanganianu potasowego.

[B. N. Dołgow, Kataliza w chemii organicznej, PWT Warszawa 1953; B. Bobrański, pat. pol. 27905 ((1939); pat. ang. 263877, 262120].

349. CYKLOHEKSANON
z cykloheksanolu

Opracował E. Treszczanowicz



Odczynniki		Aparatura	
Cykloheksanol (*tw.* 158—160°; $n_D^{20} = 1{,}4657$)	20 g	Biureta automatyczna	100 ml
Wodór		Piec elektryczny z opiłkami miedzianymi jako medium cieplnym	

Azot		Reaktor szklany (rys. 186)
Stop cynkowo-żelazowy	84 g	ϕ wewn. 24 mm, dług. 96 mm, poj. 29 ml
		Termopara żelazo-konstantan (sprawdzona)
		Miliwoltomierz cechowany w skali Celsjusza
		Amperomierz
		Transformator
		Chłodnica spiralna
		Odbieralnik w kształcie rozdzielacza
		Manometr różnicowy

Aparaturę zestawia się według schematu załączonego na rys. 186.

Komorę reakcyjną R wykonaną ze szkła Jena-Supremax napełnia się szczelnie katalizatorem przez otwór O, który następnie zatapia się. Po przepłukaniu aparatury najpierw azotem potem wodorem poprzez kran K_4 rozpoczyna się ogrzewanie pieca. Temperaturę kontaktu doprowadza się do 390—420°. W tym czasie po zamknięciu kranu K_1 i otwarciu kranu K_2 wypełnia się biuretę poj. 100 ml cykloheksanolem przez kran K_5. Następnie zamyka się krany K_5 i K_4 i otwiera kran K_1. Szybkość wypływu reguluje się kranem K_1 i K_3. Powietrze suche wchodzi do biurety przez cienką rurkę A i w postaci pęcherzyków przedostaje się przez warstwę cykloheksanolu. Uzyskuje się w ten sposób szybkość wypływu prawie niezależną od poziomu cieczy w biurecie.

Wkraplanie cykloheksanolu rozpoczyna się równocześnie z zamknięciem dopływu wodoru w momencie osiągnięcia temp. o 10—20° wyższej od temperatury wymaganej (390—420°). Doprowadzając na kontakt pary cykloheksanolu reguluje się temperaturę. Po osiągnięciu równowagi w aparaturze rozpoczyna się właściwą próbę.

Wkraplany cykloheksanol odparowuje w rurce B, pary po przejściu przez kontakt ulegają skropleniu częściowo w rurce C, a całkowicie w chłodnicy, spływając do odbieralnika D. Wodór wydzielony w reakcji (zawartość 99,8—99,9% H_2) wypuszcza się na zewnątrz lub w razie kontrolowania procesu zbiera do pipety gazowej.

Po ukończeniu doświadczenia reaktor chłodzi się strumieniem wodoru.

W ciągu 60 min. z biurety wkrapla się 17 ml cykloheksanolu; odpowiada to szybkości wkraplania 36 kropli na minutę na każde 29 cm^3 kontaktu. Jeśli temperatura kontaktu wynosi 370—390° otrzymuje się 16,8 ml produktu surowego, zawierającego 93,5% cykloheksanolu. Liczba jodowa produktu surowego wynosi zaledwie 2,0, co świadczy o małej tylko zawartości związków nienasyconych.

Wydajność cykloheksanolu wynosi ok. 99% w stosunku do cykloheksanolu.

Po zebraniu większej ilości surowego produktu poddaje się go destylacji w kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga (Φ 5 mm). Po odebraniu frakcji przedgonu pod ciśnieniem zwykłym obniża się ciśnienie do 40 mm Hg i oddestylowywuje cykloheksanon w temp. 67°.

Przygotowanie kontaktu cynkowo-żelazowego. Jako kontaktu używa się stopu cynkowo-żelazowego o zawartości 11—20% żelaza. Stop taki wykonuje Zakład Metalurgii Politechniki Warszawskiej, a więc w tym przypadku przygotowanie kontaktu polega jedynie na rozdrobnieniu mechanicznym stopu cynkowo-żelazowego na kawałeczki o średnicy 2—3 mm.

Sam stop zaś przygotowuje się w sposób następujący: składniki topi się przeponowo w tyglu grafitowym w piecu gazowym z wywrotką. Podczas stapiania tygiel przykrywa się szczelną pokrywą, z przewodem odprowadzającym pary metalu i gazy.

Pokrywa zabezpiecza przed dostępem powietrza do wnętrza tygla. Topienie przeprowadza się pod warstwą stopionej soli kuchennej chroniącej stop przed utlenieniem.

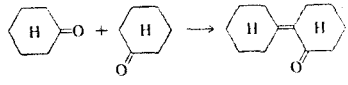
Do cynku elektrolitycznego stopionego w temp. 400° dodaje się stopniowo w kilku porcjach drobnych, niezardzewiałych wiórków żelaznych. Podczas stapiania należy uważać, aby stopu nie przegrzać biorąc pod uwagę temperatury topnienia dla układu żelazo-cynk. Po dodaniu 12,5% żelaza zawartość tygla ogrzewa się do temp. 900°. Cynku należy użyć z nadmiarem kilku procent, gdyż ulatnia się w czasie stapiania. Topienie trwa około 3 godz. Przygotowany stop po wymieszaniu ze stopioną solą wlewa się do ogrzanego grubościennego tygla żelaznego, na dnie którego znajduje się stopiona sól. Stop ochładza się pod warstwą ochronną, dzięki czemu nie powstają niepożądane kryształy cynku.

Warstwa stopionej soli krzepnie wcześniej niż stop metali, co zapobiega powstawaniu niepożądanej struktury porowatej — fazy δ. W warunkach prawidłowo przeprowadzonego topienia i chłodzenia otrzymuje się gruboziarnisty stop nieutleniony o odpowiednich własnościach mechanicznych. Z przygotowanego w ten sposób kontaktu cynk nie oddestylowuje i kontakt wykazuje dużą trwałość aktywności w przeciwieństwie do kontaktu szybko chłodzonego.

Jako kontaktu zastępczego można używać miedzi Raneya, przygotowanej ze stopu glinowo-miedziowego o równej zawartości składników. W przypadku użycia tego kontaktu należy unikać możliwości utleniania się składników podczas topienia oraz pozostania części tlenku glinowego powstającego podczas ługowania stopu wodorotlenkiem glinowym.

W warunkach nieodpowiednich, jak np. w obecności niektórych kontaktów zawierających tlenek żelaza, zachodzi częściowo odwodornienie cykloheksanolu z utworzeniem fenolu oraz w pewnym stopniu reakcją od-

szczepienia wody z utworzeniem cykloheksenu. Szczególnie w obecności kontaktów stopowych, częściowo utlenionych w warunkach przygotowywania stopu, zachodzi w znacznym stopniu kondensacja dwóch cząsteczek powstającego cykloheksanonu z utworzeniem wysokowrzącego cykloheksylidenocykloheksanonu:



Reakcja powstawania wyżej wrzącego cykloheksylidenocykloheksanonu ma charakter reakcji wtórnej i przebiega w przypadku małego obciążenia kontaktu, tj. wtedy, gdy dyfuzja substratu do powierzchni kontaktu ogranicza reakcję odwodorniania. Poza tym selektywność procesu odwodorniania zależy od temperatury i jakości użytego kontaktu cynkowo-żelazowego. W niższych temperaturach w przypadku większego obciążenia kontaktu mniejszy jest stopień przereagowania, w wyniku czego otrzymuje się produkt zawierający mniej produktów reakcji ubocznych i następczych. Kontakt stopowy cynkowo-żelazowy nieutleniony, przygotowany prawidłowo, podczas odwodorniania cykloheksanolu powinien dawać produkt zawierający jedynie nieduże ilości cykloheksenu i cykloheksylidenocykloheksanonu.

Podczas odwodorniania nie należy stosować temperatur wyższych od temperatury optymalnej dla danego składu stopu, gdyż powoduje to rozkład cykloheksanonu powstającego w pierwszym etapie, z wydzieleniem węglowodorów nienasyconych, tlenku węgla i wolnego węgla. Tlenek węgla w tych warunkach ulega z kolei reakcji $2CO \rightarrow C + CO_2$, co również wpływa na blokowanie powierzchni kontaktu. Dla kontaktu cynkowo-żelazowego o zawartości 12,5% żelaza optymalna temperatura procesu odwodorniania wynosi ok. 390° przy obciążeniu ok. 2 l cykloheksanolu (na 1 l kontaktu) na godzinę. Cykloheksanon w produkcie surowym oznacza się za pomocą chlorowodorku hydroksyloaminy (patrz oznaczenie aldehydu krotonowego).

350. ETYLEN

Opracował J. Sznajder

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad (I)$$

Odczynniki		Aparatura	
Azotan glinowy dziewięciowodny	200 g	Zlewka	500 ml
Amoniak, roztwór 25-proc.	200 ml	Kolba ssawkowa	
		Lejek sitowy	

Kwas azotowy 1-proc.	16 ml	Suszarka	
Alkohol etylowy na 1 godz. prowadzenia reakcji	8 l ml	Moździerz	
		2 sita 400 i 1600 oczek/cm²	
		Biureta	50 ml
		Odparowalnik 100 ml (rys. 188)	
		Piec elektryczny	
		Rura reakcyjna (rys. 188)	
		Chłodnica spiralna	
		Odbieralnik (rys. 188)	
		Gazomierz	
		Gazometr	

Przygotowanie kontaktu. 200 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (2) rozpuszcza się w 100 ml gorącej wody, po czym do otrzymanego roztworu dodaje się powoli 25-proc. amoniaku aż do wytrącenia się wodorotlenku glinowego. Po wytrąceniu osadu dodaje się jeszcze 20 ml amoniaku (łącznie ok. 190 ml 25-proc. amoniaku). Powstały osad szybko odsącza się i przemywa czterokrotnie litrowymi porcjami gorącej wody. Przemyty osad formuje się w kostki i suszy w temp. 75° w ciągu 15 godz. Otrzymuje się ok. 40 g wodorotlenku glinowego. Otrzymany wodorotlenek uciera się na mączkę, przesiewa przez sita 400—1600 oczek/cm² i peptyzuje, zadając 1-proc. roztworem HNO_3 w ilości 3,83 ml kwasu na 10 g produktu. Należy dbać o dokładne rozprowadzenie kwasu w całej masie kontaktu przez długotrwałe ugniatanie. Jednorodną masę formuje się ręcznie w kostki o krawędzi ok. 3 mm i stopniowo podnosząc temperaturę suszy się: w temp. 65° — 3 godz., w temp. 120° — 15 godz., w temp. 180° — 7 godz. Wysuszony wodorotlenek poddaje się aktywacji przez prażenie w temp. 450° w ciągu ok. 4,5 godz. (do chwili, gdy przestaną się wydzielać tlenki azotu). Otrzymuje się ok. 30 g kontaktu. Tak przygotowany kontakt może być używany wielokrotnie bez utraty jego aktywności.

Etylen. Do odparowalnika w postaci kolby szklanej (3) poj. 100 ml, umieszczonej we wrzącej łaźni wodnej, wkrapla się alkohol etylowy z biurety. Przed rozpoczęciem wkraplania alkoholu aparaturę należy przepłukać azotem w celu usunięcia z niej powietrza. Szybkość dodawania alkoholu musi być przez cały czas jednakowa. Powinna ona wynosić 8,1 ml/godz. Powstałe pary alkoholu wprowadzane są do rury reakcyjnej (4) ze szkła trudno topliwego, która umieszczona jest w piecu elektrycznym. Środkowy odcinek rury wypełniony jest warstwą kontaktu w ilości 15 ml. Kontakt spoczywa na sieczce szklanej, która wypełnia dolną część rury reakcyjnej. Temperatura mierzona na kontakcie powinna wynosić 360—380°. Pary z rury reakcyjnej kierowane są poprzez chłodnicę spiralną do odbieralnika, w którym wykrapla się woda powstała z reakcji i niezmieniony alkohol, etylen zaś z niewielkimi ilościami gazów, stanowiącymi produkty reakcji ubocznej (przede wszystkim CO_2), odpro-

wadzane są dalej poprzez gazomierz i zbierane w zbiorniku dowolnej konstrukcji. Otrzymany gaz poddaje się analizie w aparacie Orsata. Po zakończeniu doświadczenia aparaturę należy przepłukać azotem.

Utrzymując szybkość wkraplania 8,1 ml/godz (5) dla ilości kontaktu 15 ml otrzymuje się 3300—3500 l gazu na godz. o zawartości ok. 98% etylenu (98—99,5% wyd. teor.). Obliczając wydajność etylenu otrzymaną ilość gazu należy sprowadzić do warunków normalnych (6) z uwzględnieniem zawartości obcych gazów (CO_2, CO, N_2 itp.).

Uwagi

1. Odwadnianie alkoholu w fazie gazowej w obecności aktywnego Al_2O_3 prowadzi, w zależności od warunków, do eteru lub węglowodoru nienasyconego. W niższej temp. (ok. 320—340°) powstaje eter, w wyższej (ok. 370°) etylen. Optymalna temperatura prowadzenia reakcji wynosi więc 360—380°. Podwyższenie temperatury powyżej 380° sprzyja powstawaniu pewnych ilości CH_4, CO i CO_2.

2. Azotan glinowy można otrzymać dwiema metodami:

a. 15 g glinu rozpuszcza się na gorąco w 12 5-proc. roztworze HNO_3. W czasie rozpuszczania glinu temperaturę kwasu utrzymuje się stale ok. 80°, a ilość kwasu — w granicach do 150 ml, uzupełniając odparowujący kwas (do całkowitego rozpuszczenia glinu zużywa się ok. 1,25 l 12,5-proc. roztworu HNO_3). Otrzymany roztwór zagęszcza się do gęstości wynoszącej ok. 1,5 i odstawia do krystalizacji.

Wydajność: ok. 200 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

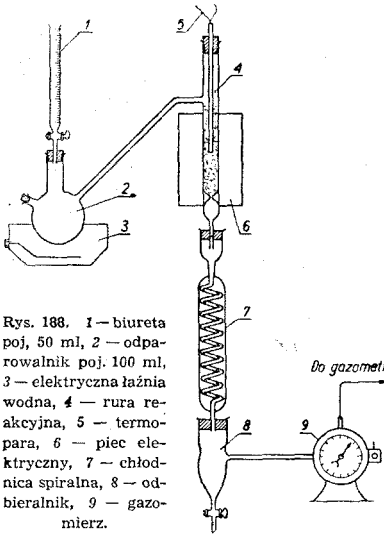
b. 1350 g techn. siarczanu glinowego rozpuszcza się w 1 l wody, otrzymany roztwór zadaje się 10-proc. roztworem NaOH, przy czym wytrącają się wodorotlenki glinu i żelaza, a następnie dodaje się nieco 40-proc. NaOH w celu przeprowadzenia wodorotlenku glinowego do roztworu (łącznie zużywa się ok. 130 g NaOH). Wodorotlenek żelazowy odsącza się, a z przesączu ponownie wytrąca $Al(OH)_3$ za pomocą stęż. HNO_3 (zużywa się ok. 170 ml HNO_3 o gęstości 1,5). Osad przemywa się 3 l wody i rozpuszcza w 220 ml 35-proc. roztworu HNO_3, zagęszcza w temp. 80° do gęstości 1,5 i odstawia otrzymany roztwór do krystalizacji.

Wydajność: ok. 200 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Otrzymany wg powyższych metod azotan glinowy można stosować do dalszego przerobu bez wyodrębniania go z roztworu przez krystalizację. Do przygotowania kontaktu można stosować NaOH techniczny, HNO_3 techniczny i wodę wodociągową. Otrzymany Al_2O_3 nie powinien w miarę możności zawierać tlenków żelaza, gdyż powodują one w podanych warunkach reakcji powstawanie aldehydu octowego.

3. Jako odparowalnik służy kolba kulista z wlutowanymi dwiema rur-

kami (rys. 188). Rurka dłuższa służy do odprowadzania par alkoholu do rury reakcyjnej, rurka krótsza zaś zużywana jest do wprowadzania azotu w celu przepłukania aparatury przed i po doświadczeniu.



Rys. 188. *1* — biureta poj. 50 ml, *2* — odparowalnik poj. 100 ml, *3* — elektryczna łaźnia wodna, *4* — rura reakcyjna, *5* — termopara, *6* — piec elektryczny, *7* — chłodnica spiralna, *8* — odbieralnik, *9* — gazomierz.

4. Jako rurę reakcyjną stosuje się rurę ze szkła trudno topliwego o średnicy dostosowanej do średnicy wewnętrznej pieca elektrycznego, w którym rura ma być umieszczona. Można stosować rurę o wewnętrznej średnicy ok. 20 mm i o dług. całkowitej ok. 650 m. Dolna część rury zaopatrzona jest w bolce szklane do utrzymania warstwy sieczki szklanej, na której znajduje się katalizator. Termopara umieszczona w zatopionej rurce szklanej pozwala mierzyć temperaturę kontaktu. Piec elektryczny ogrzewający rurę reakcyjną musi mieć regulację umożliwiającą zmianę temperatur w granicach 10^0.

5. Szybkość wkraplania alkoholu można wyrazić w mililitrach alkoholu na 1 l kontaktu na godzinę. Wielkość ta wyraża tzw. obciążenie kontaktu. W podanym przypadku obciążenie wynosi więc $8{,}1 \frac{1000}{15} = 540$ ml/l·godz. Stosowany kontakt pozwala na znacznie większe obciążenie (1—1,5 ml/l · godz). Zastosowanie jednak większych przepływów par w warunkach laboratoryjnych utrudnia utrzymanie temperatury kontaktu w żądanych granicach.

6. Przykład obliczenia.

W czasie doświadczenia wkroplono w ciągu 1 godz. 8,1 ml alkoholu, z którego otrzymano 3,5 l gazu pod ciśnieniem 747 mm Hg w temp. 18^0.

Objętość otrzymanych gazów sprowadza się do warunków normalnych wg wzoru

$$V_0 = 0{,}3592 \frac{V \cdot p}{T}$$

gdzie:

V_0 — objętość gazów w warunkach normalnych (0°, 760 mm Hg),
V — „ „ „ doświadczenia,
p — ciśnienie,
T — temperatura gazów w °K.

Po podstawieniu do wzoru

$$V_0 = 0{,}3592 \frac{3{,}5 \cdot 747}{297} = 3{,}162 \text{ l}$$

Ponieważ wg przeprowadzonej analizy gazów zawartość etylenu wynosi 96,7%, wobec tego ilość otrzymanego etylenu, po sprowadzeniu do warunków normalnych, wynosi $\frac{3{,}162 \cdot 96{,}7}{100} = 3{,}057$ l, co odpowiada 98,6% wyd. teor.

351. ACETON
z alkoholu etylowego

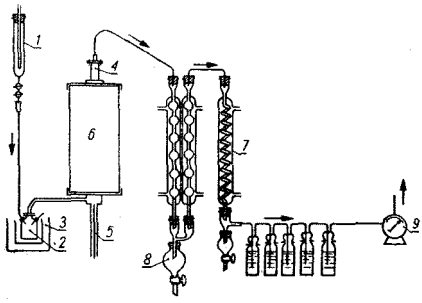
Opracował J. Sznajder

$$2\,C_2H_5OH + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2CO + CO_2 + 4\,H_2 \qquad (1)$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas octowy 10-proc.	500 ml	Płytka szklana do suszenia kontaktu	
Octan wapniowy nasyc.	50 ml	Łaźnia wodna	
Alkohol etylowy rozc. 16,3% wag. (20% obj.) na 1 godz. prowadzenia reakcji	420 ml	Wkraplacz	150 ml
		Odparowalnik (rys. 189)	1,5 l
		Reaktor (rys. 189)	
Chlorowodorek hydroksyloaminy roztwór 1-proc.	100 ml	2 chłodnice kulkowe	
		Chłodnica spiralna	
Wodorotlenek sodowy 0,1n	100 ml	2 odbieralniki z kranami	
Odczynnik Girarda	50 ml	5 płuczek	200 ml
		Gazomierz	

Przygotowanie kontaktu. Ze stali uniwersalnej, typu „T 35" sporządza się na heblarce wiórki o następujących wymiarach: dług. 8 mm, szer. 5 mm, grub. 0,5 mm. Wiórki te poddaje się następnie rdzewieniu. Zalewa się je 10-proc. roztworem kwasu octowego, po upływie 1 godz. odsącza nadmiar kwasu, rozsypuje się na płycie szklanej i pozostawia na przeciąg kilku godzin. Proces rdzewienia powtarza się trzykrotnie, dzięki czemu metal pokrywa się grubą warstwą rdzy. Tak przygotowany nośnik pokrywa się następnie octanem wapniowym (2). W tym celu wiórki zalewa się nasyc. roztworem octanu wapniowego, biorąc na każde 100 ml wiórków 10 ml roztworu octanu, po czym ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej do całkowitego wysuszenia. Tak przygotowany kontakt załadowuje się do rury reakcyjnej i przepuszczając powietrze

poddaje prażeniu w temp. 500° w przeciągu 4 godz. Po upływie 48 godz. pracy kontakt należy poddać regeneracji przepuszczając przez rurę reakcyjną w temp. 500° na zmianę powietrze i parę wodną w ciągu 2 godzin.



Rys. 189. *1* — biureta z alkoholem, *2* — kolba (odparownik), *3* — elektryczna łaźnia wodna, *4* — rura reakcyjna, *5* — termopara, *6* — piec elektryczny, *7* — chłodnica spiralna, *8* — odbieralnik, *9* — zegar (gazomierz)

Aceton. Do odparowalnika ogrzewanego elektrycznie (*3*) do temp. 180 do 220°, który stanowi naczynie miedziane poj. 1,5 l, wkrapla się rozc. alkohol etylowy (20% obj.) z wyskalowanego wkraplacza poj. 150 ml (*4*). Szybkość wkraplania alkoholu musi być przez cały czas jednakowa i powinna ona wynosić 7 ml/min. Pary alkoholu i wody z odparowalnika za pośrednictwem rurki żelaznej kieruje się do reaktora, tj. do rury żelaznej wypełnionej kontaktem (5), umieszczonej w piecu elektrycznym ogrzewanym do temp. 480—510° (*6*). Powstały w reakcji aceton, niezmieniony alkohol oraz nadmiar wody, wychodzące z pieca, ochładzane są kolejno w trzech chłodnicach połączonych szeregowo. Skraplający się kondesat odbiera się w dwu odbieralnikach. W celu pochłonięcia resztek nieskroplonego acetonu gazy poreakcyjne przepuszcza się przez napełnione wodą 4 płuczki. Gazy opuszczające aparaturę przepuszcza się przez gazomierz dla zmierzenia ich objętości. Produkty reakcji, zbierające się w wykraplaczach oraz wychwytywane w małych ilościach z gazów odlotowych, stanowią mieszaninę acetonu, wody i alkoholu. W niewielkich ilościach występuje tu również aldehyd i kwas octowy. Mieszaninę tę w warunkach laboratoryjnych trudno jest rozfrakcjonować na poszczególne składniki. Wydajność oblicza się oznaczając metodą analityczną zawartość acetonu w mieszaninie poreakcyjnej (*7*) lub opierając się na oznaczeniu ilości powstających w reakcji gazów — H_2 i CO_2 (*8*).

Utrzymując szybkość wkraplania alkoholu 7 ml/min, przy ilości kontaktu 500 ml, otrzymuje się na kontakcie świeżo przyrządzonym lub świeżo regenerowanym wydajność ok. 80%. Po 48 godz. pracy kontaktu wydajność zmniejsza się do 50%.

Uwagi

1. Reakcja otrzymywania acetonu z alkoholu etylowego przebiega w kilku etapach:

I. etap $C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$

II. „ $CH_3CHO + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + H_2$

III. „ $2CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$

W pierwszym etapie zachodzi odwodornienie alkoholu do aldehydu, w drugim zaś utlenianie aldehydu do kwasu. W etapie trzecim zachodzi właściwy proces ketonizacji.

Mamy tu do czynienia z dwiema kategoriami procesów: z reakcją dehydrogenizacji lub utleniania i z przemianą powstającego kwasu octowego w aceton.

Jako katalizator stosuje się mieszaninę tlenku żelaza i węglanu wapniowego, osadzoną na wiórkach stalowych. Tlenek żelaza działa prawdopodobnie odwodorniająco. Węglan wapniowy sprzyja natomiast procesowi ketonizacji.

Optymalną temperaturą procesu jest temp. 480°. Doświadczenia wykazały, że należy stosować wielokrotny nadmiar wody. Najkorzystniej jest stosować alkohol rozcieńczony wodą do 20% obj. (16% wag.). Obniżenie temperatury kontaktu lub zwiększenie stężenia alkoholu powoduje duże zmniejszenie wydajności acetonu, przy czym w produktach reakcji wzrasta zawartość aldehydu octowego. Podwyższenie temperatury powyżej 500° jak również zmniejszenie stężenia alkoholu poniżej 20% obj. wpływają także na zmniejszenie wydajności. Duża część alkoholu ulega rozkładowi na produkty gazowe.

2. Octan wapniowy można otrzymać z tlenku wapniowego. W tym celu czysty tlenek wapniowy rozprowadza się wodą destylowaną na papkę i dodaje powoli stechiometryczną ilość lod. kwasu octowego rozcieńczonego wodą destylowaną w stosunku 1:1.

3. W celu zwiększenia powierzchni parowania odparowalnik wypełnia się wiórkami miedzianymi. Równomierne ogrzewanie można osiągnąć umieszczając odparowalnik w łaźni z eutektyku składającego się z mieszaniny $NaNO_3$ i $NaNO_2$ (1 : 1).

4. Wkraplacz po napełnieniu zamyka się od góry korkiem z rurką kapilarną, której koniec stale pozostaje zanurzony w cieczy w celu usunięcia wpływu zmian ciśnienia hydrostatycznego na szybkość wypływu alkoholu.

5. Reaktor powinien być wykonany z rury kotłowej bez szwu o średnicy 5 cm i dług. 70 cm. Ogrzewanie powinno się składać z trzech oddzielnych segmentów drutu oporowego, które dla lepszego rozkładu temperatury mogą pracować na różnych napięciach. W razie braku ogrzewania specjalnego rurę reakcyjną można umieścić w zwykłym elektrycznym

piecu laboratoryjnym, należy jednak zwrócić specjalną uwagę na równomierny rozkład temperatury. Dolna część rury reakcyjnej musi być wypełniona sieczką szklaną o średnicy wewnętrznej ok. 5 mm, dzięki czemu działa ona jako przegrzewacz par. Temperaturę w reaktorze mierzy się termoparą żelazo-konstantan, wsuwaną w zamkniętą na jednym końcu rurkę żelazną, przechodzącą przez całą długość pieca. Do rury reakcyjnej wprowadza się 500 ml kontaktu.

6. Po dłuższym czasie pracy kontakt ulega zatruciu, z czym związane jest zmniejszenie wydajności acetonu. Niewielkie podwyższenie temperatury zapobiega spadkowi wydajności. Optymalna temperatura kontaktu wynosi 480°. W razie spadku wydajności do ok 60% temperaturę należy podnieść o 10°, co pozwala na dalszą pracę kontaktu z tą samą średnią wydajnością. W razie dalszego spadku wydajności temperaturę kontaktu zwiększa się o dalsze 10° i w ten sposób reakcję można prowadzić aż do temp. 510°.

7. W celu określenia ilości acetonu w produktach reakcji oznacza się najpierw sumaryczną zawartość acetonu i aldehydu octowego w postaci oksymów, a następnie oddzielnie, metodą kolorymetryczną zawartość aldehydu.

Zadaje się 1 ml próbki 20 ml 1-proc. zobojętnionego roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy, po upływie zaś 0,5 godz. wydzielony HCl odmiareczkowuje się 0,1 n NaOH wobec oranżu metylowego. Zmiana barwy jest dosyć trudna do uchwycenia. Dla ułatwienia pracy posługujemy się odpowiednio zabarwionym wzorcem (ślepa próba). Obliczając wyniki należy wprowadzić odpowiedni mnożnik, gdyż aldoksymy i ketoksymy powstają w 94,4%.

W celu oznaczenia zawartości aldehydu do badanej próbki dodaje się odczynnika Girarda i porównuje powstałe zabarwienie ze wzorcem. Do dwu cylindrów o średnicy 2.5 cm, wysokości 15 cm, o płaskich dnach jednakowej grubości nalewa się po 10 ml odczynnika Girarda (Schiffa). Następnie do jednego z cylindrów dodaje się 1 ml badanej próbki, a do drugiego dodaje się z biurety porcjami alkoholowy roztwór aldehydu o znanym stężeniu, odczekując po dodaniu każdej porcji 15 min. Roztworu wzorcowego aldehydu dodaje się do chwili uzyskania w obu cylindrach jednakowej intensywności zabarwienia. Poziomy cieczy doprowadza się do jednakowej wysokości dodając wody. Ilość aldehydu oblicza się wg wzoru

$$x = a \cdot b$$

w którym

x — znaleziona ilość aldehydu w gramach,

a — zużyta ilość wzorca w ml,

b — stężenie aldehydu w ml wzorca (wyrażone w gramach).

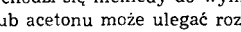
Odczynnik Girarda (Schiffa) przygotowuje się w następujący sposób: do 150 ml roztworu fuksyny, gatunek *S*'' (1 g w 1 l wody), znajdującego się w kolbie poj. 1,5 l, dodaje się 100 ml roztworu $NaHSO_3$ o gęstości $d_4^{15} = 1{,}3$ (31,7 proc.) i wstrząsa. Następnie dodaje się 1 l wody i 15 ml stęż. czystego H_2SO_4. Gotowy odczynnik należy przechowywać we flaszce z ciemnego szkła z korkiem szlifowanym.

8. Obliczając wydajność na podstawie ilości wydzielających się gazów, zakłada się, że reakcja przebiega ściśle zgodnie z równaniem. W ten sposób dochodzi się niekiedy do wyników nieco za wysokich, gdyż część alkoholu lub acetonu może ulegać rozkładowi na inne składniki gazowe. Obliczenie wydajności polega na porównaniu objętości gazów otrzymanych (zredukowanej do warunków normalnych) z ilością gazów stechiometrycznie wyliczoną. Przykład obliczenia patrz prep. 350, uwaga (*6*).

352. OCTAN BUTYLU

(zastosowanie wymieniacza jonowego jako katalizatora)

Opracował J. Sznajder

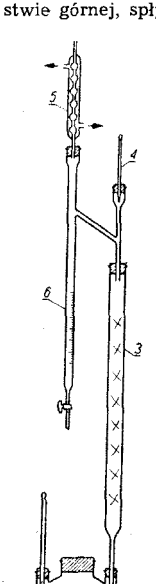


Odczynniki		Aparatura	
Alkohol butylowy	148 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Kwas octowy lod.	60 g	Kolumna szklana dług. 80 cm, ∅ 2,5 cm	
Wymieniacz jonowy typu „Wofatyt P"	3 g	Chłodnica zwrotna	
		Odbieralnik w postaci biurety poj. 25 ml z boczną rurką (rys. 190)	

Przygotowanie katalizatora. Wofatyt P zalewa się 10-proc. H_2SO_4 (licząc 750 ml na każde 100 g wymieniacza), miesza się w ciągu 45 min, po czym nadmiar kwasu odsącza się, a wofatyt przepłukuje się wodą destylowaną do zaniku reakcji na anion SO_4^{--}. Przepłukany kontakt wykłada się na bibułę i suszy na powietrzu w ciągu ok. 24 godz. W ten sam sposób regeneruje się używany już wielokrotnie kontakt, który stracił swą aktywność.

Octan butylu. Do kolby kulistej z trzema szyjami (*1*), poj. 1 l, wlewa się 148 g (2 mole) alkoholu butylowego i 60 g (1 mol) lod. kwasu octowego oraz wsypuje się 3 g wymieniacza jonowego typu Wofatyt P (*2*). Następnie zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i wrzenie to utrzymuje przez cały czas trwania reakcji, w miarę potrzeby zwiększając nieco ogrzewanie (*3*). Oddestylowuje się przy tym mieszanina heteroazeotropowa składająca się z powstałego octanu butylu, wody i alkoholu butylowego użytego w nadmiarze. Produkty reakcji po przejściu przez niewielką kolumnę wypełnioną sieczką szklaną zbiera się w odbieralniku-rozdzielaczu w postaci

wyskalowanej biurety zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, która ma za zadanie skroplić pary produktów reakcji. Woda zbiera się w odbieralniku jako warstwa dolna. Alkohol butylowy i ester, które zbierają się w warstwie górnej, spływają z powrotem do kolby reakcyjnej przez boczną rurkę odbieralnika. Szybkość przyrostu ilości wody w odbieralniku podczas trwania reakcji pozwala wnioskować o przebiegu estryfikacji. Jeśli mimo ogrzewania kolby przyrost ilości wody w odbieralniku ustaje, wtedy proces estryfikacji należy uznać za zakończony. Czas trwania estryfikacji, w zależności od tego, czy zastosowano wymieniacz jonowy świeży (lub regenerowany), czy też wymieniacz używany wielokrotnie, trwa od 4 do 15 godz. Otrzymany octan butylu zawiera domieszki nie zmienionego kwasu octowego i alkohol butylowy, którego użyto w nadmiarze; mieszaninę tę w warunkach laboratoryjnych trudno jest rozfrakcjonować. W celu ustalenia wydajności korzystamy więc z oznaczenia wydzielającej się wody, która stanowi oprócz estru, drugi produkt reakcji (4). Niezależnie od tego wydajność można obliczyć, poddając analizie mieszaninę poreakcyjną (5) zawartą w kolbie i odbieralniku (po oddzieleniu od wody).



Rys. 190. *1* — łaźnia, *2* — kolba z trzema szyjami, *3* — kolumna szklana ϕ 2,5 cm, dług. 80 cm, *4* — termometr, *5* — chłodnica zwrotna, *6* — odbieralnik w postaci biurety poj. 25 ml z boczną rurką

Zastosowanie wymieniacza świeżego lub regenerowanego pozwala na osiągnięcie wydajności estryfikacji dochodzącej do 99,5% wyd. teor. Jeśli natomiast zastosować wymieniacz używany (do 10 razy), to wydajność odpowiednio spada (powyżej 10-krotnego użycia — ok. 90%).

Uwagi

1. Zestaw aparatury do estryfikacji składa się z: kolby kulistej z trzema szyjami, poj. 1 l, z kolumny szklanej o średnicy 2,5 cm, długości 80 cm, wypełnionej sieczką szklaną o średnicy 5 mm; chłodnicy do ochładzania par, odbieralnika w kształcie biurety poj. 25 ml, zaopatrzonej w boczną rurkę, która służy do odprowadzania skraplającego się estru i nadmiaru alkoholu do kolby reakcyjnej.

2. W celu przyśpieszenia estryfikacji można zamiast kwasu użyć wymieniacza jonowego. Wymieniacz jonowy Wofatyt P jest produktem kondensacji fenolu, formaldehydu i siarczynu sodowego, który poddaje się sulfonowaniu stęż. kwasem siarkowym. Najczęściej

spotykaną postacią handlową Wofatytu P jest jego sól sodowa. Ponieważ wymieniacze jonowe jedynie w postaci kwasowej wykazują własności katalityczne, przeto przygotowanie kontaktu polega właściwie na przeprowadzeniu soli w wolny kwas. Wofatyt P w porównaniu z innymi wymieniaczami jonowymi wykazuje większą aktywność i jest bardziej odporny na działanie czynników mechanicznych, nie kruszy się, nie ściera na proszek. Aktywność traci powoli, może więc być stosowany kilkanaście razy, przy czym wydajność estryfikacji utrzymuje się stale powyżej 90%. Doświadczalnie ustalono jako optymalną ilość katalizatora: 5—16% w stosunku do użytego kwasu.

3. Kolbę reakcyjną ogrzewa się, umieszczając ją w łaźni olejowej. Można również zastosować bezpośrednie ogrzewanie elektryczne, nawijając drut oporowy na ścianki kolby, zaizolowanej warstewką masy szamotowej. Temperatura cieczy w kolbie reakcyjnej podczas estryfikacji waha się w granicach 150—125°.

4. Teoretycznie z podanych ilości substratów, wydziela się 18 ml wody. Obliczając wydajność przez oznaczenie ilości wydzielonej w czasie estryfikacji wody, należy uwzględniać wodę zawartą w kontakcie (% wilgoci). Wodę tę wofatyt oddaje w pierwszym stadium estryfikacji.

5. Ilość estru powstałego w reakcji można obliczyć, oznaczając w mieszaninie poreakcyjnej ilość zużytego w reakcji kwasu. W tym celu oznacza się wolny kwas octowy, który nie przereagował, miareczkując próbkę na zimno 2n alkoholowym roztworem KOH wobec fenoloftaleiny.

353. CHLOROWODOREK HYDROKSYLOAMINY

Opracowali: B. Czapczyńska i P. Gluziński

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HON(SO_3Na)_2$$

$$HON(SO_3Na)_2 + CO(CH_3)_2 + H_2O \longrightarrow HON{=}C(CH_3)_2 + 2\,NaHSO_4$$

$$HON{=}C(CH_3)_2 + HCl + H_2O \longrightarrow HONH_2 \cdot HCl + CO(CH_3)_2$$

Odczynniki		Aparatura	
Azotyn sodowy	472 g	2 garnki emaliowane	10 l i 20 l
Kwaśny siarczyn sodowy	688 g	Mieszadło mechaniczne	
Dwutlenek siarki z butli		Termometr do niskich temperatur	
Aceton	470 ml	Kolba kulista	12 l
Wodorotlenek sodowy	ok. 500 g	Zestaw do destylacji	
Kwas solny stęż. ch. cz.	450 ml	z przegrzaną parą wodną	
Lód	ok. 10 kg	Parownica porcelanowa	⌀ 25—30 cm
Sól kuchenna	ok. 3 kg	Lejek z dnem porowatym	⌀ 12 cm
		Kolba ssawkowa	1—1,5 l
		Eksykator próżniowy	

Naczynie reakcyjne składa się z garnka emaliowanego poj. 10 l, umieszczonego w drugim garnku większym (*1*). Naczynie zaopatrzone jest w silne mieszadło mechaniczne, rurkę doprowadzającą gaz i termometr do niskich temperatur. W osobnych naczyniach przyrządza się bezpośrednio przed użyciem roztwory 472 g (6,8 mola) azotynu sodowego i 688 g (6,6 mola) kwaśnego siarczynu sodowego w możliwie najmniejszej ilości wody (*2*). Przestrzeń między ściankami garnków wypełnia się lodem przesypanym solą; do garnka zawierającego ok. 500 g drobno pokruszonego czystego lodu wlewa się roztwór kwaśnego siarczynu sodowego i uruchamia mieszadło. Gdy temperatura opadnie do kilku stopni poniżej zera, dodaje się powoli roztwór azotynu sodowego, tak aby temperatura nie przekroczyła 5° (*3*). Po dodaniu całości azotynu mieszaninę oziębia się do —4° i wpuszcza do roztworu szybkim strumieniem dwutlenek siarki z butli. Temperatura mieszaniny w czasie wysycania jej dwutlenkiem siarki nie powinna przekroczyć 0° (*4*). Należy wysycać tak długo, dopóki pH roztworu nie osiągnie wartości 2—3 (*5*). Czas wysycania 2—3,5 godz.

Po ukończeniu wysycania roztwór zlewa się do kolby kulistej poj. 12 l, dodaje się 470 ml acetonu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej w ciągu 2 godz. utrzymując temperaturę cieczy 70°. Kolbę z cieczą pozostawia się do następnego dnia. Zawartość kolby zobojętnia się 50-proc. roztworem wodorotlenku sodowego (ok. 1 l roztworu) do odczynu obojętnego wobec lakmusu i destyluje się z tej samej kolby z przegrzaną parą

wodną zbierając 2—2,5 l destylatu (6). Temperatura pary może dochodzić do 250° (7).

Destylat zakwasza się 450 ml stęż. ch. cz. kwasu solnego i oddestylowuje aceton. Pozostałość odparowuje się w parownicy na łaźni wodnej do konsystencji gęstej papki krystalicznej. Po ostygnięciu masę krystaliczną odsącza się na lejku z dnem porowatym i suszy w eksykatorze próżniowym nad wodorotlenkiem sodowym. Z przesączu można przez odparowanie uzyskać drugi rzut kryształów o mniejszym stopniu czystości.

Wydajność 250—280 g (53—60% wyd. teor.).

Otrzymany w ten sposób produkt jest zanieczyszczony chlorkiem amonowym. W celu całkowitego oczyszczenia suchy produkt krystalizuje się kilkakrotnie z bezw. alkoholu.

Chlorowodorek hydroksyloaminy krystalizuje w postaci bezbarwnych, jednoskośnych kryształów o *tt.* 151°. Rozpuszczalność w 100 g wody w temp. 17°: 83,3 g. Jest on rozpuszczalny w alkoholu, nierozpuszczalny w eterze.

Uwagi

1. Garnek wewnętrzny należy umieścić na podstawkach w celu uzyskania dobrego chłodzenia dna.

2. Całkowite rozpuszczenie substancji nie jest konieczne. Wystarczy dokładne wymieszanie zawiesiny.

3. Reakcja jest dość silnie egzotermiczna. Nadmierne zwiększenie temperatury powoduje zmniejszenie wydajności.

4. W razie potrzeby mieszaninę chłodzi się dodając do niej czystego lodu i uzupełniając zewnętrzną warstwę lodu z solą.

5. Pochłanianie SO_2 w czasie wysycania jest prawie zupełne mimo bardzo silnego strumienia gazu. Szybkość wysycania ograniczona jest jedynie wzrostem temperatury. Pod koniec wysycania roztwór przybiera barwę brunatną i ma zapach zbliżony do zapachu tlenków azotu; następnie roztwór odbarwia się i ma zapach dwutlenku siarki.

6. Destylujący początkowo oksym acetonu często krzepnie w chłodnicy. W celu uniknięcia zwiększenia ilości cieczy w kolbie, ogrzewa się ją do wrzenia, a następnie stale ogrzewając kolbę wpuszcza strumień przegrzanej pary wodnej.

7. Koniec destylacji poznaje się po tym, że po odparowaniu kilku kropli destylatu z kwasem solnym na szkiełku zegarkowym nie ma żadnej pozostałości.

Metody otrzymywania

Chlorowodorek hydroksyloaminy otrzymuje się w reakcji azotynu sodowego, kwaśnego siarczynu sodowego i acetonu przy użyciu SO_2 i HCl. [W. L. Semon, J. Am. Chem. Soc. **45**, 188—190 (1923)] Sole hydroksylo-

aminy można otrzymać w przemyśle przez elektrolityczną redukcję kwasu azotowego lub azotanów. [J. Tafel, Z. anorg. Chem. **31**, 322 (1902); C. F. Böhringer, pat. niem 133457; Chem. Zentr. **1902**, II, 313; pat. niem 137697; Chem. Zentr. **1903**, I, 106; G. Ponzio, A. Pichetto, Ann. chim. appl. **14**, **250** (1924); Chem. Abstr. **19**, 239; I. G. Szczerbakow, D. M. Libina, Z. Elektrochem. **35**, 70 (1929); Chem. Abstr. **23**, 2372], lub przez działanie kwaśnego siarczynu sodowego na azotyn sodowy [F. Raschig, Ann. **241**, 183 (1887); pat. niem. 41987; Chem. Zentr. **1888**, I, 246; E. Divers, T. Haga, J. Chem. Soc. **69**, 1665 (1896); **77**, 673 (1900); R. Adams, O. Kamm, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1283 (1918)]. Można zastosować azotyn wapniowy i kwaśny siarczyn wapniowy [F. Raschig, pat. niem. 216747; Chem. Zentr. **1910**, I, 308]. Można również redukować azotyn sodowy pyłem cynkowym w acetonie [A Ogata, S. Hirano, J. Pharm. Soc. Japan. **50**, **555** (1930); Chem. Abstr. **24**, 4758 (1930)].

354. HYDRAZYNA BEZWODNA

Opracowała J. Delesówna

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2\,KOH \longrightarrow N_2H_4 \cdot H_2O + K_2SO_4 + H_2O$$

$$N_2H_4 \cdot H_2O \xrightarrow{NaOH} N_2H_4$$

Odczynniki		Aparatura	
Siarczan hydrazyny	260 g	Kolba kulista	1 l
Wodorotlenek potasowy	240 g	Kolba kulista	250 ml
Alkohol etylowy	700 ml	2 kolby kuliste	100 ml
Wodorotlenek sodowy	110 g	Chłodnica zwrotna	
Chlorek wapniowy		Deflegmator Vigreux dług. ok. 30 cm	
		Nasadka Claisena z deflegmatorem Vigreux	
		Przedłużacz z bocznikiem	
		Przedłużacz dwudrożny	
		Chłodnica Liebiga	
		Kolby stożkowe	
		Lejek sitowy	
		Rurki do chlorku wapniowego	
		Łaźnia olejowa	

260 g (2 mole) siarczanu hydrazyny umieszcza się w kolbie poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, przez którą przepuszcza się silny strumień wody (*1*). Aparaturę zabezpiecza się przed dostępem dwutlenku węgla zamykając wylot chłodnicy korkiem z umieszczoną w nim rurką wypełnioną wodorotlenkiem potasowym (najlepiej w granulkach). Ponieważ wodorotlenek potasowy rozpływa się szybko na powietrzu, rurkę łączy się z drugą rurką wypełnioną chlorkiem wapniowym.

Kolbę chłodzi się w wodzie z lodem i przez chłodnicę wprowadza się

w kilku porcjach zimny roztwór 230 g (4,1 mola) wodorotlenku potasowego w 120 ml wody. Po każdorazowym dodaniu roztworu KOH wstrząsa się energicznie kolbą i wstawia szybko z powrotem do naczynia z lodem (cała kolba powinna być zanurzona w wodzie z lodem). Każdą następną porcję roztworu wodorotlenku potasowego dodaje się wtedy, gdy tempo reakcji zaczyna słabnąć (odstępy czasu ok. 15-minutowe), co łatwo jest poznać po ilości spływających z chłodnicy skroplin (2).

Po dodaniu całej ilości wodorotlenku potasowego mieszaninę pozostawia się na 0,5 godz. wstrząsając ją co pewien czas, a następnie ogrzewa przez godzinę na łaźni wodnej. Po ostygnięciu mieszaniny dodaje się do niej 200 ml alkoholu etylowego, oziębia silnie zawartość kolby w lodzie i odsącza wytworzony w reakcji siarczan potasowy za pomocą lejka sitowego. Osad siarczanu przemywa się czterokrotnie alkoholem (ok. 500 ml) w celu odmycia zaadsorbowanej hydrazyny i przesącz przenosi do kolby poj. 1 l, zaopatrzonej w deflegmator Vigreux (dług. 30 cm). Deflegmator łączy się z chłodnicą, na koniec której nakłada się przedłużacz próżniowy, połączony za pomocą gumowego korka z kolbą stożkową. Na boczną rurkę przedłużacza nakłada się rurkę z wodorotlenkiem potasowym i rurkę z chlorkiem wapniowym (3). Kolbę ogrzewa się na łaźni olejowej i oddestylowuje alkohol etylowy, a następnie frakcję wrzącą w granicach 80—107° (mieszanina alkoholu, wody i hydratu hydrazyny). Gdy temperatura wrzenia cieczy osiągnie 107°, przerywa się ogrzewanie i pozostałość w kolbie destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (4). W tym celu montuje się aparaturę składającą się z kolby poj. 250 ml, nasadki Claisena z deflegmatorem Vigreux, chłodnicy Liebiga, dwudrożnego przedłużacza i dwóch odbieralników poj. 100 ml. Na kapilarę nakłada się rurkę z KOH i rurkę z $CaCl_2$. Ciśnienie w aparaturze doprowadza się do ok. 120 mm i rozpoczyna destylację. Frakcję wrzącą w granicach temp. 52—72^{0}_{123} traktuje się jako przedgon. Jest to ok. 35-proc. roztwór hydratu hydrazyny. Frakcja główna wrze w granicach temp. 72—76^{0}_{123} i stanowi 77—97,5-proc. roztwór hydratu hydrazyny. Ilość jej wynosi 105—110 g.

Frakcję tę przenosi się do kolby kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w deflegmator Vigreux, który łączy się z chłodnicą Liebiga, a chłodnicę z kolei łączy się za pomocą przedłużacza próżniowego z kolbą stożkową poj. 100 ml. Na boczną rurkę przedłużacza nakłada się rurkę z KOH i rurkę z $CaCl_2$. Części aparatury powinny być połączone korkami gumowymi lub zwykłymi pokrytymi folią cynową. Do roztworu hydratu hydrazyny, znajdującego się w kolbie, dodaje się równą wagowo ilość wodorotlenku sodowego w postaci pereł ek. Zawartość kolby ogrzewa się przez 2 godz. na łaźni olejowej w temp. 113—120° (termometr w łaźni), a następnie temperaturę łaźni podwyższa się i oddestylowuje hydrazynę, która powinna wrzeć w granicach temp. 113,5—114,5° (5).

Gdyby hydrazyna wrzała w szerszych granicach, np. do temp. 118°, należy ją jeszcze raz przedestylować znad małej ilości (10 g) NaOH (6).

Wydajność: 34—44,2 g (53—69% wyd. teor.).

Hydrazyna bezwodna wywołuje na skórze oparzenia, dlatego też przy jej używaniu należy zachować środki ostrożności.

Uwagi

1. Pary hydrazyny żżerają zwykłe korki, należy więc części aparatury łączyć za pomocą korków gumowych.

2. Reakcja rozkładu siarczanu hydrazyny jest bardzo egzotermiczna, dlatego przez cały czas jej trwania konieczne jest intensywne chłodzenie. W przeciwnym razie część hydrazyny może wydestylować z aparatury.

3. Hydrazyna jest mocną zasadą pochłaniającą dwutlenek węgla z powietrza.

4. Pod zmniejszonym ciśnieniem osiąga się lepsze rozdestylowanie frakcji.

5. Tw. hydrazyny wynosi 113,5°, *tw.* hydratu hydrazyny 118,5°. Procentową zawartość hydrazyny można oznaczyć przez zmiareczkowanie kwasem solnym.

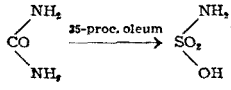
6. Gdy tempo destylacji zacznie maleć, nie należy zbytnio podwyższać temperatury łaźni olejowej, gdyż w razie silniejszego ogrzewania woda związana z NaOH zaczyna destylować, co łatwo jest poznać po zwiększonym tempie destylacji i jednoczesnym obniżaniu się temperatury wrzenia.

Metody otrzymywania

Hydrazynę bezwodną otrzymuje się przez rozkład siarczanu hydrazyny za pomocą stęż. roztworu wodorotlenku potasowego i odwodnienie w ten sposób otrzymanego wysokoprocentowego hydratu hydrazyny, przez destylację znad wodorotlenku sodowego [M. C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **14**, 85 (1895); F. Raschig, Ber. **43**, 1927 (1910); L. I. Smith i K. L. Howard, Org. Synth. **24**, 53 (1944)].

355. KWAS SULFAMINOWY

Opracował J. Urbański



Odczynniki		Aparatura	
Mocznik	60 g	Kolba kulista	1 l
Oleum, 35-proc.	700 g	Mieszadło mechaniczne	
		Lejek szklany z dnem porowatym	

Do kolby kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne wlewa się 700 g 35-proc. oleum i dodaje małymi porcjami 60 g (1 mol) dobrze sproszkowanego mocznika. W tym czasie temperaturę utrzymuje się w granicach 40—50° chłodząc kolbę zimną wodą. Zachodzi natychmiast burzliwa reakcja, której towarzyszy obfite wydzielanie się gazu i wzrost temperatury. Wywiązywanie się gazu trwa jeszcze pewien czas po wprowadzeniu całej ilości mocznika. Stopniowo wydziela się biały, drobnoziarnisty osad. Po dodaniu mocznika kolbę ogrzewa się w ciągu 1,5 godz. na łaźni wodnej w celu dokończenia reakcji. Mieszaninę poreakcyjną pozostawia się na przeciąg 1 godz. w spokoju, po czym stały produkt odsącza na lejku z dnem porowatym. Surowy kwas sulfaminowy przekrystalizowuje się (*1*) z wody o temp. 80° (*2*).

Przekrystalizowany kwas sulfaminowy topi się w temp. 200—205°.

Wydajność: 90 g.

Uwagi

1. Nasycony roztwór kwasu sulfaminowego w temp. 0° zawiera 14.69 g substancji na 100 gr wody, a temp. 80° — 47,08 g na 100 g wody. Rozpuszczalność kwasu sulfaminowego zmniejsza się w obecności kwasu siarkowego.

2. Roztwory wodne kwasu sulfaminowego powyżej temp. 80° są nietrwale, gdyż kwas ten ulega hydrolizie tworząc kwaśny siarczan amonowy.

Metody otrzymywania

Przepis został opracowany na podstawie metody P. Baumgartena [pat. niem. 636329 (1938)]. Kwas sulfaminowy można również otrzymać z mocznika i kwasu chlorosulfonowego [Max Wyler, pat. amer. 2109952 (1937)], z siarczanu hydroksyloaminy [F. Raschig, Ann. 241, 161 (1887)] i z oksymu acetonu [Schmidt, J. prakt. Chem. 44, 513 (1891); H. H. Sisler, M. Josetta Butler i L. F. Audrieth, Inorg. Synth. II, 176 (1946)].

ZAŁĄCZNIK

O METODZIE POSŁUGIWANIA SIĘ LITERATURĄ CHEMICZNĄ

Opracował Komitet Redakcyjny

Każdego chemika obowiązuje umiejętność posługiwania się literaturą chemiczną. Szczególnie w pracach badawczych niezbędna jest znajomość całokształtu literatury na temat danego zagadnienia. Liczba znanych związków organicznych jest już tak duża, że chaotyczne poszukiwania w literaturze nie prowadzą do celu. Systematyczne przejrzenie literatury umożliwiają dzieła encyklopedyczne i czasopisma referujące wszystkie prace oryginalne, ogłaszane w różnych czasopismach chemicznych świata.

Najbardziej rozpowszechnioną i wyczerpującą encyklopedią związków organicznych jest „Beilsteins Handbuch der organischen Chemie". Dzieło to składa się z trzech części. Część pierwsza — tomy główne (Hauptwerk) obejmuje literaturę wszystkich związków organicznych znanych do 1909 r. włącznie. Część druga — pierwsze uzupełnienie (erstes Ergänzungswerk) obejmuje literaturę od 1910 do 1919 r. włącznie, a część trzecia — drugie uzupełnienie (zweites Ergänzungswerk) — od 1920 do 1929 r. włącznie. Dwie pierwsze części stanowią całość zakończoną, część trzecia zaś wychodzi nadal. Wyjątek w dziele Beilsteina stanowią tomy XXX i XXXI omawiające kauczuk, karotenoidy i cukry, gdyż obejmują one literaturę w zasadzie do 1919 r. włącznie, ale zawierają wiele odsyłaczy do prac nowszych (do 1939 r.).

Układ Beilsteina jest taki, że związki tego samego typu znajdują się w tym samym tomie wszystkich trzech części.

Odszukanie danego związku w encyklopedii Beilsteina umożliwiają skorowidze alfabetyczne nazw, umieszczone w poszczególnych tomach, a przede wszystkim skorowidze ogólne nazw oraz wzorów sumarycznych. Skorowidze ogólne obejmują tylko treść części pierwszej i drugiej. Część trzecia nie jest uwzględniona w skorowidzu ogólnym i należy posługiwać się skorowidzami alfabetycznymi nazw w poszczególnych tomach. Ułatwiają to jeszcze odsyłacze na poszczególnych stronach do odpowiednich stron tomu głównego.

Podane w skorowidzach liczby oznaczają: liczba rzymska — tom, liczba arabska — stronę z części pierwszej, liczba arabska umieszczona w nawiasie oznacza stronę w takim samym tomie części drugiej. Kilka liczb arabskich oddzielonych przecinkami oznacza kolejne izomery (kolejność: o-, m-, p-, lub α, β, γ itd.

Skorowidz wzorów sumarycznych ułożony jest według wzrastającej liczby atomów węgla w cząsteczce i liczby r o d z a j ó w innych atomów wchodzących w skład cząsteczki. Dla ułatwienia poszukiwania u góry każdej strony podane są dwie liczby: rzymska oznaczająca liczbę atomów węgla i arabska oznaczająca liczbę r o d z a j ó w innych atomów oprócz węgla w cząsteczce. Np. wszystkie węglowodory (C_nH_m uszeregowane są w działach I 1, II 1, III 1 itd., a np. kwasy naftyloaminosulfonowe ($C_{10}H_9O_3NS$) znajdują się w dziale X 4.

Ze względu na różnice w słownictwie polskim i niemieckim w przypadku nieznalezienia danego związku w spisie alfabetycznym należy zawsze poszukać go w skorowidzu wzorów sumarycznych.

Encyklopedia Beilsteina podaje w bardzo dużym skrócie wszystkie dane faktyczne publikowanych prac odnoszące się do danego związku. Omawiane są kolejno warunki powstawania (Bildung), metody otrzymywania (Darstellung), własności fizyczne (Physikalisches Verhalten), własności chemiczne (Chemisches Verhalten), metody wykrywania i oznaczania (Analytisches) i in. Za każdym razem podane są odsyłacze do literatury oryginalnej.

Stosowane w dziele Beilsteina skróty nazw czasopism są różne od obecnie przyjętych i są wyjaśnione w tablicy na początku każdego tomu.

Poza dziełem Beilsteina lakonicznym leksykonem związków organicznych jest „Lexikon der Kohlestoffverbindungen" Richtera, ułożony według wzorów sumarycznych tak samo jak skorowidz wzorów w encyklopedii Beilsteina. Obejmuje on literaturę do 1910 r. Dalszy ciąg leksykonu Richtera stanowi: „Literatur-Register der organischen Chemie" Stelznera, ułożony analogicznie i obejmujący literaturę za dziesięciolecie 1911—1921.

Nowoczesną encyklopedią związków organicznych jest „Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry", dzieło wielotomowe, mające objąć całokształt związków organicznych. Dzieło to ma składać się z czterech serii, obejmujących 18 tomów składających się z poszczególnych części i z dwóch tomów indeksów.

Każdy tom zawiera skorowidz nazw i wzorów sumarycznych. Wydawnictwo rozpoczęto od serii III, tj. od związków o pierścieniach skondensowanych. Na początku każdego tomu podana jest data, do której została uwzględniona literatura (w najwcześniej wydanych tomach do 1936 r.).

Ponieważ części pierwsza i druga Beilsteina podają dane doświadczalne zaobserwowane tylko do 1919 r. włącznie, a nie zakończona jeszcze część trzecia omawia tylko materiał zebrany w dziesięcioleciu 1920—1929, zaś encyklopedia Elseviera jest jeszcze niekompletna, więc dalszych informacji o danym związku należy szukać gdzieindziej.

Tymi dalszymi źródłami są czasopisma referatowe, podające co tydzień lub co dziesięć dni streszczenia prac chemicznych ogłaszanych w literaturze światowej.

Spośród czasopism referujących oryginalne prace najbardziej wyczerpującym pod względem treści i obejmującym najdłuższy okres czasu jest pismo wychodzące od 1830 r. początkowo pod nazwą „Pharmazeutisches Zentralblatt", od r. 1850 jako „Chemisches-Pharmazeutisches Zentralblatt", a od r. 1856 jako „Chemisches Zentralblatt".

Każdy rocznik Chemisches Zentralblatt ma skorowidz nazw. wzorów sumarycznych, autorów i spis numerów referowanych patentów. Ponadto od 1870 r. wychodziły skorowidze zbiorowe nazw i wzorów sumarycznych, obejmujące kilka roczników. W skorowidzach przy nazwie lub wzorze danego związku podany jest rok, a liczbą rzymską oznaczony jest kwartał lub półrocze, liczbą arabską — strona, na której znajduje się skrót poszukiwanej pracy. Na końcu skrótu umieszczony jest adres pracy oryginalnej.

Równolegle do Chemisches Zentralblatt od 1907 r. wychodzi drugie z kolei czasopismo referujące „Chemical Abstracts". Każdy rocznik Chemical Abstracts ma skorowidz nazw, wzorów sumarycznych, autorów i spis patentów. Ponadto wyszły cztery skorowidze zbiorowe nazw obejmujące dziesięciolecia 1907—1916, 1917—1926, 1927—1936, 1937—1946. Poza tym wydano skorowidz wzorów sumarycznych za okres 25 lat (1920—1946) oraz skorowidz patentów za okres 10 lat (1937—1946). Uszeregowanie wzorów sumarycznych w skorowidzach Chemical Abstracts oparte jest na nieco odmiennych zasadach niż w Beilsteinie i w Chemisches Zentralblatt.

Wzory wszystkich związków uszeregowane są według wzrastającej liczby atomów węgla w cząsteczkach. Kolejność symboli pierwiastków we wzorach jest alfabetyczna, z wyjątkiem tego że w związkach węgla węgiel C wymieniany jest jako pierwszy, a bezpośrednio po nim wodór H o ile jest obecny w cząsteczce.

Liczba atomów każdego pierwiastka (również w kolejności alfabetycznej ich symboli) ma wpływ na zaszeregowanie wzoru sumarycznego danego związku.

Skorowidze Chemical Abstracts przy nazwie lub wzorze danego związku podają liczbę wskazującą kolumnę druku i literę określającą miejsce w kolumnie, gdzie jest mowa o danym związku, reakcji, zjawisku itp.

Sposób uszeregowania wzorów sumarycznych w skorowidzu Chem. Abstr. wyjaśnia następujący schemat:

Układ skorowidza wzorów w Chemical Abstracts

<table>
<tr><td colspan="6">Wzór sumaryczny</td></tr>
<tr><td>pierwszy symbol</td><td>drugi symbol</td><td>trzeci symbol</td><td>czwarty symbol</td><td>piąty symbol</td><td>szósty symbol</td></tr>
<tr><td>C</td><td colspan="5">związki bez H</td></tr>
<tr><td>C_2</td><td colspan="5" rowspan="2">alfabetycznie według symboli A — Gd i He — Yb oraz wzrastającej liczby atomów</td></tr>
<tr><td>C_3</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="5">związki zawierające H</td></tr>
<tr><td></td><td>H</td><td colspan="4" rowspan="3">alfabetycznie według symboli A — Gd oraz He — Yb oraz wzrastającej liczby atomów</td></tr>
<tr><td></td><td>H_2</td></tr>
<tr><td></td><td>H_3</td></tr>
<tr><td>C_n</td><td>Hm</td><td colspan="4"></td></tr>
</table>

Poniższe przykłady byłyby umieszczone w następującej kolejności:

CAgN	cyjanek srebra	CH_2O_2	kwas mrówkowy
CCl_2O	fosgen	CH_3Cl	chlorek metylu
CCl_4	czterochlorek węgla	CH_4O	alkohol metylowy
$CHBr_2Cl$	dwubromochlorometan	$CH_8N_2O_3$	węglan amonowy
$CHCl_3$	chloroform	CKN	cyjanek potasowy
$CHNaO_3$	kwaśny węglan sodowy	CO	tlenek węgla
CH_2Cl_2	dwuchlorometan	$C_2H_4O_2$	kwas octowy
CH_2O	aldehyd mrówkowy		

W Chemical Abstracts podobnie jak w Chemisches Zentralblatt podany jest tylko skrót referowanej pracy oryginalnej oraz odsyłacz do czasopisma, w którym jest ona wydrukowana. W większości przypadków zapoznanie się ze skrótem pracy nie jest wystarczające i należy sięgnąć do pracy oryginalnej o ile tylko zacytowane czasopismo jest dostępne.

Prace z dziedziny syntezy związków organicznych publikowane są najczęściej w następujących czasopismach wychodzących w różnych krajach:

Kraje	Skrót
Anglia	
The Journal of the Chemical Society	J. Chem. Soc.
Austria	
Monatshefte für Chemie	Monatsh.
Czechosłowacja	
Chemicke Listy	Chem. Listy
Collection des travaux chimiques de Tchecoslovaquie	Collection Trav. Chim. Tchecoslov.
Francja	
Bulletin de la société chimique de France	Bull. soc. chim.
Comptes rendus des séances de l'académie des sciences	Compt. rend.
Holandia	
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Niemcy	
Annalen der Chimie, Justus Liebigs	Ann.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (do r. 1946)	Ber.
Chemische Berichte (od 1946 r.)	Chem. Ber.
Journal für praktische Chemie	J. prakt. Chem.
Polska	
Przemysł Chemiczny	Przemysł Chem.
Roczniki Chemii	Roczniki Chem.
Bulletin international de l'académie des sciences et les lettres. Classe des scienses mathématiques et naturelles	Bull. inter. acad. polon. sci. classe sci mat. nat.
Kraje skandynawskie	
Acta chimica skandinavica	Acta chim. scand.
Stany Zjednoczone	
Journal of the American Chemical Society	J. Am. Chem. Soc.
The Journal of Organic Chemistry	J. Org. Chem.
Szwajcaria	
Helvetica chimica Acta	Helv. chim. Acta
Włochy	
Gazzetta chimica italiana	Gaz. chim. ital.
Z. S. R. R.	
Dokłady Akademii Nauk SSSR	Dokł. Akad. Nauk SSSR
Żurnał Obszczej Chimii	Ż. Obszcz. Chim.
Żurnał Prikładnoj Chimii	Ż. Prikł. Chim.

Izwiestia Akademii Nauk SSSR Otdielenije chimiczeskich Nauk	Izw. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk

Oprócz dzieł omawiających poszczególne związki organiczne ułożone w porządku alfabetycznym lub według wzorów sumarycznych, istnieją dzieła omawiające wyczerpująco różne typy reakcji, jak np. reakcje chlorometylowania, utleniania, Grignarda, Reformackiego, Perkina itp.

Najstarszym, lecz najbardziej wyczerpującym dziełem tego rodzaju jest „Die Methoden der organischen Chemie" J. Houbena (cztery tomy).

Spośród nowszych wydawnictw tego rodzaju należy wymienić „Organic Reactions", wychodzące pod redakcją R. Adamsa (do tej pory ukazało się 6 tomów).

W latach 1951—52 ukazały się tomy I i II zbiorowego dzieła pod tytułem „Reakcji i mietody izsledowanija organiczeskich sojedinienij" pod redakcją S. S. Namietkina, W. M. Rodionowa i N. N. Mielnikowa.

Mniejszymi podręcznikami tego rodzaju są C. Weyganda „Organisch-Chemische Experimentierkunst" i W. J. Hickinbottoma „Reactions of Organic Compounds".

PROWADZENIE NOTATEK LABORATORYJNYCH

Opracował Komitet Redakcyjny

W pracy chemicznej niezbędna jest umiejętność zapisywania własnych doświadczeń i poczynionych spostrzeżeń. Nie należy nigdy polegać na pamięci, lecz przyzwyczaić się do natychmiastowego dokładnego zapisywania wszystkich danych. Styl notatek jest oczywiście dowolny, lecz powinien być możliwie zwięzły (nawet telegraficzny), a sposób zapisywania przejrzysty. Do tego celu najpraktyczniej jest mieć dwa zeszyty: jeden służący do notowania danych z literatury, drugi do prowadzenia notatek laboratoryjnych.

Opis doświadczenia należy rozpocząć od wypisania równania reakcji, obliczenia ciężarów cząsteczkowych substratów i stwierdzenia w jakim stosunku molowym reagują one ze sobą. Następnie należy przez porównanie z opisem preparatu stwierdzić, które z substratów wzięte są w nadmiarze w stosunku do ilości teoretycznych i nadmiar ten wyrazić w stosunkach molowych lub procentowych.

Przed rozpoczęciem reakcji należy skompletować wszystkie części aparatury i odczynniki; w tym celu wskazane jest sporządzenie odpowiedniej specyfikacji. Aparaturę nieskomplikowaną opisuje się w notatkach słowami, np. kolba kulista poj. 100 ml z chłodnicą zwrotną 6-kulkową, umieszczona na łaźni wodnej. Aparaturę bardziej złożoną najlepiej jest naszkicować.

W opisie samego doświadczenia należy uwzględnić następujące dane:

1. datę wykonania doświadczenia,
2. ilości substratów (i katalizatorów) w gramach i molach,
3. ilości rozpuszczalników w ml,
4. stężenia odczynników np. kwasów i innych roztworów,
5. tarę naczyń reakcyjnych (gdy zachodzi tego potrzeba) np. odbieralników do destylacji,
6. warunki reakcji; należy zanotować sposób ogrzewania lub chłodzenia, temperaturę, zmiany w układzie reagującym jak np. zaobserwowane wydzielanie się gazu, wytrącanie się osadu, zmiany barwy, konsystencji itp., należy podać po czym poznano koniec reakcji i zanotować czas jej trwania,
7. sposób wyodrębnienia i oczyszczenia produktów reakcji,
8. charakterystyczne dane fizyczne otrzymanego związku (*tt.*, *tw.* itp.)
9. wydajność w gramach i procentach w stosunku do wydajności teoretycznej.

Na szczególne podkreślenie w notatkach zasługują wszystkie spostrzeżenia niezgodne z przewidywanym przebiegiem reakcji, wszystkie zakłócenia jej przebiegu, wynikłe z przyczyn nieprzewidzianych. Tylko na podstawie tego rodzaju szczegółowych obserwacji można wyciągnąć wnioski dotyczące prawidłowości lub nieprawidłowości wykonania reakcji, np. zmniejszenia lub zwiększenia wydajności, otrzymania bardziej lub mniej zanieczyszczonego produktu, pojawienia się ubocznych produktów reakcji w nadmiernej ilości itp.

Tylko szczegółowe rejestrowanie nawet najdrobniejszych spostrzeżeń pozwala na uniknięcie powtarzania tych samych błędów; często prowadzi ono do lepszego doboru warunków reakcji, a nawet do odkrycia nowych faktów.

SKOROWIDZ OGÓLNY

Abietynian kobaltawy 846
abietynian sodowy 846
absorpcja 59
— gazów szkodliwych 107
absorbenty zanieczyszczeń gazów 108
acetamid 883
acetanilid 276, **471**, 929
acetofenon 289, **368**, **370**, 736, 787, 902, 980
aceton 221, 222, 609, 701, 735, 738, 1009, **1039**, 1046
— oczyszczanie i szuszenie 188
β-acetonafton **376**
acetonochloroform **701**
acetonyloaceton **760**
p-acetyloaminofenol **476**
2-acetyloamino-4-nitrotoluen **977**
acetylo-o-anizydyna 277, **472**
1-acetylo-2-hydroksynaftalen **380**
2-acetylonaftalen **376**
acetylooctan etylu **744**, 761, 762, 764, 765, 773, **775**
— — cyklizacja 773
— — sól sodowa 761
acetylosacharoza **450**
acetylosulfaguanidyna **1001**
p-acetylotoluidyna **474**
acylowanie acetylooctanu 756
— — hydroliza i rozszczepianie pochodnych 758
— alkoholi 429
— alkoksymagnezowych soli ketoenoli 751
— amin 469
— cyjanooctanu 752
— 1,3-dwuketonów 759
— fenoli 429
— ketoenoli 746
acylowanie ketoenoli rozpuszczalniki 747
— — wydzielanie i oczyszczanie produktów 751
— malonianu 753
— otrzymywanie soli ketoenoli 748
— soli sodowych ketoenoli 750
— związków aromatycznych metodą Friedla-Craftsa 355
adrenalina **658**
— szczawian 659
adrenalon 659
adsorpcja 60
— aktywowana 61
— fizyczna 60
— gazów i par 60
— — — adsorbenty 60
— — — izobara adsorpcji 61
— — — izostera adsorpcji 61
— — — izoterma adsorpcji 61
— — — izoterma Freundlicha 62
— — — izoterma Langmuira 62
— — — kondensacja kapilarna 63
— — — równanie Freundlicha 62
— — — wzór Langmuira 62
— selektywna (patrz również chromatografia) **65**
— van der Waalsa 60
— z ciekłych roztworów 63
adypinian allilu 457
akrylonitryl 698, 706, 717, 718, 719
β-alanina **717**
aldehyd anyżowy 742
— benzoesowy 274, **681**, 734, 735, 736, 740, 741, 894, 898, 919, 939, 979
— m-bromobenzoesowy 921
— o-chlorobenzoesowy **237**
— cynamonowy **734**
— 2,6-dwuchlorobenzoesowy **239**

aldehyd 2-hydroksynaftoesowy **394**
— izowalerianowy **1028**, 1030
— krotonowy **1022**, 1023
— — oznaczanie liczby jodowej 1026
— mrówkowy 387, 388, **492**, **496**, **909**, 936, 960, 967, 974, 986
— — oznaczanie 910
— m-nitrobenzoesowy **274**, **918**
— octowy 734, **825**, 961, 1022
— salicylowy **743**, 916
— — oczyszczanie 917
aldehydoamoniak 827
aldehydy nienasycone otrzymywanie 724
— otrzymywanie metodą Grignarda 787
Aldera reguły 710
aldolizacja reakcje oparte na aldolizacji 719
— — — — — kondensacja benzoinowa 733
— — — — — otrzymywanie β-ketoestrów i β-dwuketonów 730
— — — — — nienasyconych aldehydów i ketonów 724
— — — — — — kwasów i estrów 725
— — — — — — nitryli 725
— — — — — — związków nitrowych 725
— — — — synteza Claisena 730
— — — — — Knoevenagla - Doebnera 728
— — — — — Perkina 725
alizaryna **537**
alkilowanie acetylooctanu 754
— — hydroliza i rozszczepianie pochodnych 758
— amin 480
— — alkoholami 481
— — alkoholanem glinu 482
— — działaniem środków redukujących na mieszaniny amin ze związkami zawierającymi grupę karbonylową 482
— — estrami kwasów sulfonowych 480
— — — kwasu siarkowego 480
— — halogenkami alkilowymi 480
— — za pomocą aldehydu mrówkowego 482
— — związkami nienasyconymi 482
— cyjanooctanu 752
— 1,3-dwuketonów 759
alkilowanie hydroliza i dekarboksylacja estrów kwasów alkilomalonowych **754**
— ketoenoli **746**
— — rozpuszczalniki 747
— — wydzielanie i oczyszczanie produktów 751
— malonianu 752
— otrzymywanie soli ketoenoli 748
— soli etoksymagnezowych ketoenoli **750**
— — sodowych ketoenoli **750**
— związków aromatycznych alkoholem wobec kwasu siarkowego 366
— — — metodą Friedla-Craftsa 351
alkohol γ-acetylopropylowy **765**, 1005
— allilowy 456, **872**
— — odwadnianie 874
— amylowy **444**, **447**, **820**
— — drugorzędowy **859**
— — trzeciorzędowy 382, 858
— benzylowy **666**, 894
— butylowy 445, **1021**, **1043**
— — oznaczanie liczby jodowej 1026
— dwuacetonowy **738**
— etylowy **289**, 413, 416, 431, 432, **433**, **436**, 438, 440, 442, 461, 465, **466**, **467**, **510**, **611**, **695**, 699, **825**, 856, 1036, 1039
— — oczyszczanie i suszenie **186**
— β-fenyloetylowy **611**
— γ-fenylopropylowy **658**
— furfurylowy **896**
— o-hydroksybenzylowy **909**
— p-hydroksybenzylowy **909**
— izoamylowy 434, 1028
— izobutylowy 818
— metylowy 415, 419, 443, 459, **511**, **527**, ***606***, **824**
— — oczyszczanie i suszenie 188
alkoholan sodu 733
alkohole, otrzymywanie metodą Grignarda 782
alkoholiza 431
amarant I **583**
amid kwasu benzenosulfonowego **995**
— — fenylooctowego 986
— — o-toluenosulfonowego **998**, 999
amidek sodowy 348, 701
1-aminoantrachinon **343**, **540**
2-aminoantrachinon **343**, **541**

p-aminobenzenosulfonyloguanidyna **1001**
p-aminobenzoesan butylu **445**
3-amino-5-bromopirydyna **523**
p-aminodwumetyloanilina **623**
m-aminofenol **534**
p-aminofenol **476, 626**
2-amino-4-fenylotiazol **980**
1-amino-2-metoksy-4-nitrobenzen **277**
2-aminonaftochinonoimina-1,4 **932**
2-amino-5-nitroanizol **277, 565**
2-amino-4-nitrotoluen **976**
2-aminopirydyna **347,** 349
aminowanie pirydyny bezpośrednie 346
— związków aromatycznych, bezpośrednie metodą Turskiego 341
aminy acylowanie 469
— alkilowanie i arylowanie 480
amoniak **197**
— oparzenia 180
— zatrucia 183
— *z butli* 523, 994
amylen **858**
p-ψ-amylofenol **382**
p-ψ-amylofenol żywica 383
analiza termiczna 52
anilid kwasu m-nitrobenzenosulfonowego **478**
anilina 309, 310, 471, 472, 478, **485, 486, 493, 553,** 557, 567, 571, 589, **613, 614,** 743, 829, 880, 936, 937, 948
anizol 235, **422**
o-anizydyna 472, 555, 566, 569, **615**
annogen **994**
antrachinon 279, 329, 331, 343, 922
α-antrachinosulfonian potasowy 543
β-antrachinosulfonian sodowy 331, 537
aparat (lub aparatura) do absorpcji gazów szkodliwych 107, 229
— — azeotropowego odwadniania 437
— — chlorowania kwasu octowego 218
— — — toluenu na chlorek benzalu 228
— — — toluenu w fazie gazowej na chlorek benzylu 226
— — destylacji bezwodnych rozpuszczalników 186
— — — cząsteczkowej 174
— — — frakcyjnej, specjalna 169
aparat (lub aparatura) do destylacji frakcyjnej, typowa 168
— — — pod ciśnieniem atmosferycznym 146
— — — pod ciśnieniem zmniejszonym 156, 160
— — — z parą wodną 152, 153
— — — z parą wodną, ciągłej 154
— — — z parą wodną, małych ilości substancji 155
— — — z parą wodną przegrzaną 155
— — ekstrakcji 917
— — — ciągłej ciał stałych 126
— — — ciągłej roztworów 124, 125, 126
— — katalitycznego odwodnienia alkoholu etylowego na etylen 1038
— — do katalitycznego utlenienia aldehydu izowalerianowego na kwas 1031
— — katalitycznego uwodorniania 638, 639, 640
— — kontaktowego odwodornienia alkoholu izoamylowego na aldehyd 1029
— — kontaktowego uwodornienia aldehydu krotonowego na alkohol butylowy 1024
— — krystalizacji w atmosferze gazu obojętnego 121
— — ogrzewania pod chłodnicą zwrotną 151
— — otrzymywania aldehydu krotonowego 1022
— — — amoniaku 197
— — — bromku etylenu 696
— — — bromowodoru 194
— — — chlorowodorku trójmetyloaminy 497
— — — chlorowodoru 193
— — — chloru 196
— — — etanoloamin 488
— — — jodku metylu 512
— — — octanu butylu 1044
— — oznaczania temperatury topnienia 141, 142
— — pochłaniania chlorowodoru 228
— — redukcji elektrolitycznej 630
— — spiekania 319
— — sublimacji 127, 128

aparat (lub aparatura) do suszenia substancji pod zmniejszonym ciśnieniem 129
— — usuwania rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem 122
— — uwodorniania pod ciśnieniem 645
apteczka, wyposażenie 184
aspiryna **451, 452, 453**
auramina **944**
autoklaw 645, 655
— kalibrowanie 649
— wstrząsanie 648
azbestowe korki 837
azeotropia, pojęcie zasięgu 79
— zastosowanie do rozdzielania substancji organicznych 82
azeotropowe mieszaniny, rozdzielanie 37
— azeotropowe 80
— odwadnianie 82, 133
azeotropowy punkt 37
azot z butli 968, 969, 971. 1023, 1033
— — — oczyszczanie 199
azotan glinowy 1035, **1037**
— guanidyny **907**, 1001
— mocznika **911, 984**
— potasowy 274, 275
azotniak 674, 906
azotyn amylu **447**
— etylu 289
— sodowy 283, 284, 289, 290, **447**, 531, 553, 555, 557, 559, 561, **563**, 565, 566, 567, 569, 570, 571, 580, 581, 583, 584, 586, 588, 589, 623, 626, 706, 1046

Babbit stop 655
bawełna **448**
Béchampa-Brinmeyra metoda 599
Beilsteina encyklopedia, posługiwanie się 1052
benzanilid **472**
1,9-benzantron-10 **244, 921**
benzen 231, 257, 304, 305, 307, 336, 342, 367, 368, 370, 372, 374, 379, 387, 994
— oczyszczanie i suszenie 188
benzenosulfonian sodu 304, 533
p-benzochinon 632, **829**
benzoesan benzylu **894**
— etylu **442**, 795
— fenylu **458**
benzofenon **370, 372**, 789
benzoiloaceton **762**
benzoiloacetylooctan etylu 763
benzoilooctan etylu **900**
benzoina **898**
benzoinowa kondensacja 733
benzonitryl **567, 923**
benzydyna 584, 586, **887**
benzydynowe przegrupowanie 887
ω-benzyloacetofenon **643**
benzylidenoacetofenon **643, 736**
benzylidenoaceton 713
benzyloamina **521, 987**
bezpieczeństwo pracy 178
— — oparzenia cieplne 178
— — oparzenia środkami chemicznymi 179
— — podczas destylacji rozpuszczalników organicznych 176
— — pożary 178
bezwodnik kwasu chromowego 799, **979**
— — 4,5-dwumetylo-1,2,3,6-tetrahydroftalowego **712**
— — ftalowego 374, 456, 861, 885, 941, 973
— — maleinowego 712, 968
— — octowego 368, 448, 450, **451, 452**, 454, 455, 474, 475, 476, **524**, 704, 740, 921, 976, 1005
— — propionowego 741
bibuła 449
bizmutan sodowy 811
błękit anilinowy **948**
— atramentowy **948**
— bezpośredni G **588**
— spirytusowy 949
— Wiktoria B **946**
— wodny **948**
bordo krezotynowe BG **586**
Bouveault-Blanca metoda 594
brąz miedziany 898
— — aktywacja 900
brom 219, 231, 235, 240, 241, 243, 246, 695, 840, 863, 883, 885, 980, 986, 989, 1003
— oparzenia 180
— zatrucia 182
bromek allilu 766
— α-bromoizobutyrylu **220**
— α-bromoizomasłowy **220**
— etylenu 462, 695
— etylu **510**, 770, 787, 789
— miedziawy **203**

bromek potasowy 510
— sodowy 563
ω-bromoacetofenon **980**
bromoaceton 418
p-bromoanizol **235**
bromobenzen **231**, 420, 793, 795
m-bromobenzonitryl **920**
p-bromobenzonitryl 714
3-bromocykloheksen **988**
2-(p-bromofenylo)-3,4,5,6-czterofenylopirydyna **714**
N-bromoimid kwasu bursztynowego **989**
α-bromoizomaślan etylu **219**
DL-β-bromomaślan etylu **698**
bromometylowanie 386
α-bromonaftalen **240**, **241**
p-bromonitrobenzen **563**
bromooctan etylu 902, 991
— metylu 902
3-bromopirydyna **246**
bromowanie 210
— aldehydów 213
— amin 214
— fenoli 214
— ketonów 213
— kwasem podbromawym 214
— kwasów karboksylowych 212
— rozpuszczalniki 211
— węglowodorów aromatycznych 212
bromowodór **194**
Büchnera lejek 94
budowa krystaliczna związków organicznych 85
— — — — reguła Kitajgorodskiego 86
— — — — reguły zastępowania 86
bursztynian allilu 457
butandion-2,3 **283**
butanol-1 **1021**
— oznaczanie liczby jodowej 1026

Caro kwas 804
celuloid 450
chalkon **643**, **736**
Chemical Abstracts, układ skorowidza 1055
Chemisches Zentralblatt, posługiwanie się 1054
chemisorbcja 61
chinizaryna 951
chinolina 838, 865, **880**
chinon 704
chlor **196**
chlor zatrucia 182
— z butli 217, 223, 225, 226, 228, 230, 233, 237, 244, 513, 681, 962, 994, 1005
chloran potasowy 537
— sodowy 544
chlorek p-acetyloaminobenzenosulfonylu 1001
— acetylu 370, 376, 453, **516**, 524
— benzalu **228**
— benzenosulfonylu **336**, **994**
— benzoilu 370, 458, 762
— benzylidenu **228**
— benzylidynu **230**
— benzylu **223**, **225**, **387**, 388, 463, 503, 521, 529, 666, 791
— o-chlorobenzylidenu **237**
— cynamoilu **518**, 764
— cynawy 616
— cynkowy 387, 388, 559, 941, 945
— — odwadnianie 942
— 2,6-dwuchlorobenzylidenu **240**
— etylenu 965
— etylu 367, 485
— glinowy bezwodny **206**, 367, 368, 370, 372, 374, 376, 378, 379, 381, 382, 980
— p-ksylilenu **388**, 667
— miedziawy **203**
— miedziowy 706
— m-nitrobenzenosulfonylu **338**, 478
— propionylu **378**
— rtęciowy **609**
— siarki **513**
— sulfurylu **202**, 248
— tionylu **201**, 518
— o-toluenosulfonylu **337**, **998**
— p-toluenosulfonylu **337**, **459**, 1009
— wapniowy 131
— żelazowy 834, 932, 937
chloreton **701**
chloroalkilowanie 386
N-chloroamid kwasu benzenosulfonowego sól sodowa **994**
p-chloroanilina 318
1-chloroantrachinon 330, **543**
3-chlorobenzantron **244**
chlorobenzen 271, 272
1-chloro-2,4-dwunitrobenzen **272**, **669**
2-chloroetanol **513**

α-chloroetylobenzen **226**, 865
p-chlorofenetol **424**
p-chlorofenol 424
chloroform **221**, 395, 465, 701
— oczyszczanie i suszenie 191
chlorofosforan dwubutylowy **249**
— dwuetylowy **248**
— dwuizobutylowy **249**
— dwuizopropylowy **249**
— dwupropylowy **249**
chlorohydryna glikolu 486, **513**, 525
α-chlorometylonaftalen **391**
chlorometylowanie **384**
2-chloro-5-nitroanizol **565**, **680**
o-chloronitrobenzen 419, 899
2-chloro-5-nitrofenol **680**
4-chloro-2-nitrotoluen **233**
6-chloro-2-nitrotoluen **233**, 620
chlorooctan etylu **436**
chlorosulfonian etylu **699**
o-chlorotoluen 237
m-chlorotoluen 559
2,6-chlorotoluidyna 561, 620
chlorowanie 210
— aldehydów **213**
— amin 214
— fenoli 214
— ketonów 213
— kwasów karboksylowych 212
— rozpuszczalniki 211
— węglowodorów aromatycznych 212
chlorowcowanie 209
— eterów 214
— kwasami podhalogenawymi **214**
— naftalenu 212
— przenośniki 210
— wpływ światła 210
— — temperatury 210
chlorowodorek 2-aminonaftochinonoimi-ny-1,4 932
— 1-aminonaftolu-2 **616**, 834
— ω-amino-p-nitroacetofenonu **1003**
— aniliny 557, 936, **937**
— benzydyny 887
— 2,4-dwuamino-1-hydroksynaftalenu 932
— dwumetyloaminy **285**
— p-fenetydyny **912**, **914**
chlorowodorek fenylohydrazyny **571**
— hydroksyloaminy 921, **1046**
— iminoeteru fenyloortooctanu etylu 467
— metyloaminy **883**
— p-nitrozodwumetyloaniliny **285**
— 4'-sulfamido-2,4-dwuaminoazoben-zenu 580
— trójmetyloaminy **496**
chlorowodór **193**
— roztwór w bezwodnym alkoholu metylowym **671**
chłodnice 93, 148
chłodzenie 103
— mieszaniny oziębiające 103
chromatografia 65
— adsorbenty 67
— kolumna chromatograficzna 65
— rozpuszczalniki **66**
— zastosowanie 67
chromian trzeciorzędowego butylu 815
ciepło krzepnięcia 42
— parowania 30
— topnienia 42
Claisena kolby 92
— kondensacja wewnętrzna 773
— synteza 730
Clausiusa-Clapeyrona wzór 31
Clemmensena metoda 604
cukier mlekowy **934**
cyjanamidek wapniowy 674
cyjanek benzylu **466**, **467**, **529**, 675, 676
— cynkowy **205**
— fenylu **567**, **923**
— miedziawy **204**
— potasowy **567**, **898**
— sodowy 438, **525**, **527**, **529**, **569**
— winylu **698**, **706**, **717**, 718, 719
cyjanian potasowy **914**
cyjanoetylowanie 716
cyjanoguanidyna 770, **906**, 907, **982**
cyjanohydryna glikolu **525**
cyjanooctan etylu **438**
— metylu **527**, 770
— sodowy 440, 527
cyjanowodór **196**
— zatrucia **183**
cyklizacja acetylooctanu 773
cykloheksanol 836, 861, 1032
cykloheksanon 770, 991, **1032**

cykloheksen **861**, 989
1-cykloheksenylocyjanooctan metylu **770**
1-cykloheksenylooctan etylu **991**
p-cymen *823*
cyna 613, 615
cynamoiloaceton **764**
cynamoiloacetylooctan etylu 764
cynamonian etylu 658
cynk, analiza *601*
— granulki 902
— miedziowany 605
— pył 561, 622, 623, 624, 991
cytrynian allilu 457
czerń palladowa 637
— platynowa **636**
Cziczibabina reakcja 346
czterobromofluoresceina **243**
— sól amonowa **244**
— — sodowa **243**
czterochlorek węgla 372
— — oczyszczanie i suszenie *191*
czterochloroetan symetryczny, oczyszczanie i suszenie 191
czterofenylocyklopentadienon **713**, 714
czterooctan ołowiu 807
czterosiarczek sodowy *965*
czterotlenek osmu 817

Daltona prawo 33
deflegmacji stopień 40, 72, 164
dekarboksylacja 868
— estrów kwasów alkilomalonowych 757
— otrzymywanie kwasów dwukarboksylowych 870
— — kwasów jednokarboksylowych nasyconych 869
— — kwasów jednokarboksylowych *nienasyconych* **870**
— wpływ podstawników na łatwość dekarboksylacji kwasów alifatycznych tabl. 868
— wpływ podstawników na łatwość dekarboksylacji kwasów aromatycznych tabl. 871
destylacja 29, *68*
— cieczy nie mieszających się z sobą 39
— cząsteczkowa 41, 174
— — analiza wyników 176
destylacja cząsteczkowa aparatura 174
— — wzór Langmuira 41
destylacja frakcyjna 39, 71, 162
— — adiabatyczna 164
— — aparatura specjalna 169
— — aparatura typowa *168*
— — kolumny destylacyjne 39, 163, 165
— — — — pojemność operacyjna 163
— — — — sprawność 163
— — — — sprawność, określanie 173
— — — — szybkość destylacji *164*
— — — — wypełnienie 167
— — — — zwilżanie 164
— — półka teoretyczna 72, 163
— — półka teoretyczna, wyznaczanie liczby 74, 163
— — przebieg destylacji 71
— — stopień deflegmacji 40, 72, 164
— mieszanin *33*
— — dwuskładnikowych nieciągła 73
— — dwuskładnikowych nieciągła, przebieg destylacji 78
— — dwuskładnikowych, nieciągła, *stopień deflegmacji nieskończony* 74
— — dwuskładnikowych, nieciągła, stopień deflegmacji skończony 75
— — heteroazeotropia 35, 39
— — heterozeotropia 35, 38
— — *homoazeotropia* 37
— — — punkt azeotropowy 37
— — homozeotropia 36
— — krzywa parowania 36
— — — skraplania 36
— — *prawo Daltona* 33
— — — Konowałowa 36
— — — Raoulta 33
— — rozdzielanie mieszanin azeotropowych 37
— odbieralniki 150
— pod zmniejszonym ciśnieniem 40
— — — — chłodzenie par destylatu 158
— — — — odbieralniki 158
— — — — pomiar ciśnienia 159
— — — — substancji stałych 161
— — — — *wykonanie 156*
— prężność pary nasyconej, zależność od temperatury 30
— przebieg destylacji 68
— przegrzanie cieczy 32

destylacja przegrzanie cieczy środki zapobiegające 148
— rozpuszczalników organicznych 176
— równanie Raygleigha 69
— wykonanie 146
— z parą wodną 40, 70, 152
— — — — ciągła 154
— — — — małych ilości substancji 154
— — — — przegrzaną 155
Dewara naczynia 103
dezoksycholan magnezu 928
dial **766**
Dielsa-Aldera reakcja **709**
dienowe reakcje **709**
— — dienofile **709**
— — reguły Aldera 710
dioksan oczyszczanie i suszenie 192
drożdże 925
Duftona kolumna destylacyjna 165
dulcyna **911**, **912**, **913**
dwuacetyl **283**
dwuacetylobursztynian etylu 761
dwuallilomalonian etylu **767**
p,p'-dwuaminodwufenylometan **936**, 937
2,4-dwuamino-1-hydroksynaftalen **932**
2,6-dwuaminopirydyna **349**
o-dwuanizydyna 588
dwuazotan celulozy **449**
dwuazowanie 546, 548
dwuazowe związki (patrz związki dwuazowe) 551, 574
dwubenzoil **713**
dwubenzyl **503**
dwubenzylidenoaceton **735**
dwubenzyloketon 713, **877**
3,5-dwubromopirydyna 523
1,3-dwubromopropan 1014, 1015
N-dwuchloroamid kwasu benzenosulfonowego **995**
— — — oznaczanie czynnego chloru **996**
2,6-dwuchlorotoluen 239, **561**
dwuchromian sodowy 825, 828, 831, 833
— potasowy 823
dwucyjanodwuamid 770, **906**, 907, **982**
dwuetanoloamina **487**
dwuetyloamina 770
dwuetyloanilina **485**
dwufenyloetan **503**
1,1-dwufenyloetylen **793**
dwufenyloketon **370**, **372**
dwufenylosulfon **305**, 320
2,4-dwuhydroksychinazolina **983**
1,2,5,6-dwuizopropylideno-α-D-glikofuranoza **1009**
β-dwuketony 730
p,p'-bis-(dwumetyloamino)-benzofenon 945, 946
dwumetyloanilina 285, 623, **939**
dwumetylobenzyloamina **987**
2,3-dwumetylobutadien 712
4,6-dwumetylo-α-piron **776**
2,6-dwumetylo-γ-piron 774, **775**
1,5-dwunitroantrachinon **279**
p-dwunitrobenzen **570**
m-dwunitrobenzen **264**, 628
2,2'-dwunitrodwufenyl **899**
2,4-dwunitrofenol **669**
2,4-dwunitro-1-hydroksynaftalen 932
1,5-dwunitronaftalen **267**
1,8-dwunitronaftalen **267**
2,4-dwunitrotoluen **265**
dwuoctan celulozy **448**
dwutiokarbaminian amonu **1005**
dwutlenek ołowiu **206**, 813, **939**
— selenu 813, 842
— siarki **198**
— — zatrucia 183
— — z butli 544, 572, 632, **1046**
— węgla **198**
— — z butli 399, 400, 401, 404, 791, 907, 929

Edwardsa wakustat 138
ekstrakcja 57, 122
— ciał stałych ciągła **126**
— prawo Henry'ego 58
— — podziału trzeciego składnika 57
— roztworów ciągła 124
— — nieciągła 122
— współczynnik podziału trzeciego składnika 57
— wysalanie substancji 59
Emicha metoda 144
eozyna **242**
ergosterol **924**
Erlenmeyera kolby 92
estry 426
— nienasycone **725**
— otrzymywanie katalizatory **426**

estry otrzymywanie przez acylowanie alkoholi 429
— — — acylowanie fenoli 429
— — — alkoholizę 431
— — — bezpośrednią estryfikację 426
— — z soli kwasów i halogenków 428
etanoloamina **487**
N-etanoloanilina **486**
eter chlorometylowy **389**
— etylowy **413**
— — oczyszczanie i suszenie 185
— — *β*-naftolu **416**
— fenylowy **420**
— metylowy *β*-naftolu **415**
— metylowo-2-aminofenylowy **615**
— — -2-nitrofenylowy **419**
— naftowy oczyszczanie i suszenie 189
etery 406
— otrzymywanie przez działanie dwuazometanu 408
— — przez działanie kwasu siarkowego 406
— — przez działanie kwasów sulfonowych 407
— — przez działanie pochodnych chlorowcowych 411
— — przez działanie siarczanów alkilów 409
— — — odwadnianie alkoholi 406
— — — odwadnianie alkoholi, katalityczne 408
etylen **856, 1035**
p-etoksyfenylomocznik **911, 912, 913**
etyloamina **984**
etylobenzen 226, **262, 367**
5-etylo-5-[1-cykloheksenylo]-cyjanooctan metylu **770**
etylodwufenylokarbinol **789**
N-etylomocznik **984**
eutektyczne mieszaniny 52
eutektyczny punkt 45, 46, 47, 50
eutektyki trójskładnikowe 88

Fanodorm **769**
faza 28
fenacetyna **475, 476,** 912
p-fenetydyna 475, 911, 913
fenoksyaceton **418**
fenol 268, 284, 382, 398, 418, 420, 422, 457, 458, **533, 553,** 626, 909, 974
— oparzenia 180
fenolowa żywica lana **974**
Fenskego spiralki 167
m-fenylenodwuamina 580
2-fenyloaminoetanol **486**
1-fenylo-2-aminopropan **499**
fenylochloroform **230**
fenylodwuchlorofosfina 379
fenylohydrazyna 573
— chlorowodorek 571
β-fenylohydroksyloamina **622**
fenylo-*α*-naftyloamina 946
fenylooctan etylu **466,** 611
fenyloortooctan etylu **467**
— — *chlorowodorek iminoeteru* **467**
Fischera-Heppa przegrupowanie 282
Fittiga-Tollensa reakcja 501
fluoresceina 243, **941**
— sól sodowa **943**
o-fluoroanizol **566**
formalina 387, 388, 492, 496, 909, 936, 960, **967, 974, 986**
— oznaczanie 910
formylowanie 361
fosforan jednosodowy 718
— trójkrezylu 860
fosforyn dwubutylowy **461**
— dwuetylowy 248, **461**
— dwuizobutylowy **461**
— dwuizopropylowy **461**
— *dwumetylowy* **461**
— dwupropylowy **461**
fosfór czerwony 219, 511, 515
— żółty oparzenia 180
fosgen **199**
— zatrucia 183
Freundlicha izoterma 62
Friedla-Craftsa reakcja 351
— — — acylowanie związków aromatycznych 355
— — — alkilowanie związków aromatycznych 351
— — — alkilowanie związków aromatycznych izomeryzacja łańcucha 354
— — — alkilowanie związków aromatycznych, rozpuszczalniki 355
— — — alkilowanie związków aromatycznych, wpływ katalizatora 353
— — — katalizatory 351
Friesa przegrupowanie **363**
ftalan allilu **456**

ftalan allilu polimeryzacja 457
ftalan gliceryny **973**
ftalimid 521, **885**
furfurol 896, 897
— wyodrębnianie z produktów suchej destylacji drewna **897**

Gabriela reakcja 520
Gaedego pompa rtęciowa 136
D-galaktoza **934**
Gattermanna-Kocha reakcja 360
Geislera-Toeplera pompa rtęciowa 135
gęstość związków ciekłych, oznaczanie 144
Gibbsa reguła faz 27
Girarda odczynnik 1043
gliceryna 515, 872, 880, 922, **973**
— odwadnianie **882**
glicyna **483**
glikokol **483**, 513
glikol **670**, 968, 969
— etylenowy **670**, 968, 969
— p-ksylilenowy 667
— trójmetylenowy 1014
α-D-glikopiranoza 1009
Glińskiego kolumna destylacyjna 165
gliptal **973**
granat bezpośredni BH **584**
Grignarda reakcja **777**
— — magnez 779
— — otrzymywanie aldehydów **787**
— — — alkoholi 782
— — — ketonów z nitryli 786
— — — kwasów karboksylowych **785**
— — — kwasów różnych **786**
— — — nitryli 786
— — — węglowodorów 781
— — rozpuszczalniki **779**
— — wykonanie 780
— — zastosowania 781
— — zastosowanie halogenków organicznych 777
2-guanylo-4-hydroksychinazolina **982**, **983**
gwajakol **555**

Haloformowa reakcja 215
Hempla kolumna destylacyjna 165
Henry'ego prawo 58
Hershberga mieszadło 105
heteroazeotropia 35, 39
heterozeotropia 35, 38
Hoffera stop 655
homoazeotropia 37
homozeotropia 36
hydrat alloksanu **978**
hydrat pinakonu **609**, **892**
hydrazobenzen **624**, **887**
hydrazyna bezwodna **1048**
hydrobenzamid **919**
hydrochinon 401, 632
1-[hydroksycykloheksylo]-octan etylu **991**
hydroksyhydrochinon **703**
— trójoctan **704**
α-hydroksyizomaślan etylu **860**
hydroksykwasy aromatyczne **397**
— — otrzymywanie przez karboksylowanie fenoli 397
hydroksymetylomocznik **492**
— żywica **492**
3-hydroksypirydyna 403, **538**
hydroliza 660
— acetali 664
— acylowych pochodnych acetylooctanu 758
— — — amin 665
— alkilowych pochodnych acetylooctanu 758
— amidów 664
— estrów 662
— — kwasów alkilomalonowych 754
— nitryli 664
— ortoestrów 664
— pochodnych chlorowcowych węglowodorów alifatycznych 660
— pochodnych chlorowcowych węglowodorów aromatycznych 662

Imid kwasu bursztynowego **989**
— — ftalowego **885**
— — o-sulfobenzoesowego **998**
indygo 832
izatyna **832**
izobara adsorbcji 61
izodehydrooctan etylu **776**
ω-izonitrozoacetofenon **288**
1,2-izopropylideno-5,6-anhydro-α-D-glikofuranoza **1008**
1,2-izopropylideno-α-D-glikofuranoza **1010**

1,2-izopropylideno-6-[p-sulfotolilo]-α-D-glikofuranoza **1011**
izostera adsorpcji 61
izoterma adsorbcji 61
— Freundlicha 62
— Langmuira 62
izowalerianian manganawy **1030**

Jacobsena reakcja 303
jod 511, 515, 761
jodek benzylotrójmetyloamoniowy **986**
— etylu 476, 513
— izopropylu **515**
— metylu **511**, 986
— potasowy 222, 557
jodobenzen **557**
jodoform **222**
jodoformowa reakcja 215
jodometylowanie **386**
jodowanie 215
— środki utleniające 216
jodowodór **195**
jon nitroniowy 254

Katalizator Allissona, Comtea, Fierz-Davida **656**
— chromin miedziowy z tlenkiem barowym **653**, 658
— cynkowo-chromowy **642**
— czerń palladowa **637**
— — platynowa **636**
— miedziowo-chromowy **641**
— nikiel Raneya **640**, **651**
— niklowy **635**
— — parafinowany **652**, 658
— pallad na siarczanie barowym **642**
— — na węglu aktywnym **637**, 643, **654**, 659
— platyna na węglu aktywnym **637**
— wofatyt P 1043
β-ketoestry 730
keton Michlera 945, **946**
ketony nienasycone 724
— otrzymywanie z nitryli metodą Grignarda 786
Kitajgorodskiego reguła 86
Kiżnera metoda 605
Knoevenagla-Doebnera synteza 728
Kolbego reakcja 397
Kolbego reakcja wpływ warunków reakcji na miejsce podstawienia tabl. 398
kolby 91
— Claisena 92
— Erlenmayera 92
— ssawkowe 92
— — zmodyfikowane 113
— stożkowe 92
— chromatograficzne 65
kolumna destylacyjna 39, 163
— — pojemność operacyjna 163
— — półka teoretyczna 72, 163
— — półka teoretyczna, wyznaczanie liczby 74, 163
— — sprawność 163
— — sprawność, określanie 173
— — stopnie deflegmacji 40, 72, 74, 75, 164
— — szybkość destylacji 164
— — typy 165
— — wypełnienie 167
— — zwilżanie 164
kondensacja aldolowa 721
— benzoinowa 733
— Claisena 773
— kapilarna 63
Konowałowa metoda 252
— prawo 36
kontaktowe syntezy 1017
— — aparatura 1020
— — dobór kontaktu **1017**
— — wpływ warunków przygotowania kontaktu na jego aktywność 1018
kontakty 1017
— cynkowo-żelazowy **1034**
— miedź na pumeksie **1025**
— siarczek cynkowy na pumeksie **1029**
— tlenek glinu **1036**
— — żelazowy **1039**
korki 99
— azbestowe 837
p-krezol **454**
krotonian etylu 698
krystalizacja 42, 85, **114**
— budowa krystaliczna związków organicznych 85
— — — — — reguła Kitajgorodskiego 86
— — — związków organicznych reguły zastępowania 86

krystalizacja frakcyjna 53, 119
— krzepnięcie 42
— — ciepło krzepnięcia 42
— mieszanin 43
— — analiza termiczna 52
— — krytyczny punkt rozpuszczania 47
— — krzywa krzepnięcia 43, 49
— — — rozpuszczalności 44
— — — topnienia 43, 49
— — mieszaniny eutektyczne 52
— — punkt eutektyczny **45, 46, 47, 50**
— — — peritektyczny 51
— — roztwór nasycony 44
— — topnienie pod rozpuszczalnikiem 48
— rozpuszczalniki tabl. 115, 119
— substancji niskotopliwych 119
— topnienie 42
— — ciepło topnienia 42
— układy trójskładnikowe 88
— w atmosferze gazu obojętnego 121
— wykonanie 116
krzepnięcie 42
— ciepło krzepnięcia 42
krzywa krzepnięcia 43, 49
— parowania 36
— rozpuszczalności **44**
— skraplania 36
— topnienia 43, 49
kwas acetonodwukarboksylowy **904**
— — oznaczanie stopnia czystości 905
— p-acetyloaminobenzoesowy **474**, 679
— N-acetylo-4-nitroantranilowy **977**
— acetylosalicylowy **451, 452, 453**
— adypinowy **836**, 969, 971
— 2-aminobenzenosulfonowy **310**
— 3-aminobenzenosulfonowy **313, 342, 658**
— p-aminobenzoesowy 445, **679**
— — chlorowodorek **679**
— 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowy **318**
— 5-amino-2-hydroksybenzoesowy **589**
— 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 585, **1006**
— 2-aminonaftalenosulfonowy-1 (sól sodowa) **321**
— 1-aminonaftalenotrójsulfonowy-3, 6,8 **1006**
kwas 2-amino-4-nitrobenzoesowy **976**
— aminooctowy **483**
— 3-amino-1,2,4-triazolokarboksylowy-5 **931**
— antrachinosulfonowy-1 (sól potasowa) **329, 543**
— antrachinosulfonowy-2 (sól sodowa) **331,** 537
— antranilowy **884, 982**
— arsenowy 543
— azotowy dymiący 202
— — działanie utleniające 801
— — oparzenia 179
— barbiturowy 979
— benzenodwusulfonowy-1,3 (sól sodowa) **307**
— benzenosulfonowy (sól sodowa) **304,** 533
— benzoesowy 274, **442**, 472
— o-benzoilobenzoesowy **374**
— benzylidenobarbiturowy **979**
— borowy 566
— bromowodorowy **200,** 246, 1014
— bursztynowy 863
— Caro 804
— o-chlorobenzoesowy 493
— β-chlorocynamonowy **900**
— chloromiedziawy 561
— chlorooctowy **217,** 436, 438, 484, 527, 531
— chlorosulfonowy **201,** 310, 321, 336, 337, 338, 699, 994
— cholowy 840, **926**
— chromotropowy 588
— cyjanooctowy (sól sodowa) 440, **527**
— cynamonowy 518, 629, **740, 875**
— cytrynowy 904
— dehydrocholowy **840**
— dehydrooctowy **774**
— dezoksycholowy **926**
— 5,5-dwuallilobarbiturowy **766**
— 2,4-dwuhydroksybenzoesowy **400**
— 2,5-dwuhydroksybenzoesowy **401**
— 2,4-dwunitro-1-hydroksynaftalenosulfonowy-7 **950**
— 5-etylo-[1-cykloheksenylo]-barbiturowy **769**
— N-fenyloantranilowy **493**
— fenylooctowy **675, 676, 791,** 877
— — (sól wapniowa) 877

kwas fluorowodorowy 566
— fumarowy **863**
— G **326**, 586
— galusowy 423
— gamma 585
— gentyzynowy **401**
— glutarowy **1014**
— H 585, **1006**
— hydroksycynamonowy **629**
— 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 (sól sodowa) **326**
— 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-6,8 (sól potasowa) **326**
— 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1 **322**
— 2-hydroksynaftalenosulfonowy-6 (sól sodowa) **325**
— 5-hydroksypikolinowy **403**
— izodehydrooctowy **776**
— izomasłowy 219, **818**
— izowalerianowy **820**, **1027**
— jednonadftalowy 806
— jodowodorowy **201**
— Kocha **1006**
— kumaryno-3-karboksylowy **743**
— — — sól anilinowa **743**
— lewulinowy **933**
— malonowy 742, 743
— metanilowy **313**, **342**, 534, **658**
— p-metoksycynamonowy **742**
— 3-*metylo-4-amino*benzenosulfonowy **316**
— α-metylocynamonowy **741**
— β-metylocynamonowy 902
— 2-*metylonaftalenosulfonowy-6* (sól sodowa) **339**
— mirtenowy **844**
— mrówkowy 431, 432, 497, 872, 986
— *nadbenzoesowy 806*
— nadftalowy 806
— *nadjodowy* 810
— nadoctowy 806
— β-naftalenosulfonowy (sól sodowa) **308**, 535
— naftionowy **320**
— — (sól sodowa) 583, 586
— nikotynowy **838**
— p-nitroantranilowy **976**
— m-nitrobenzenosulfonowy (sól sodowa) **313**, 658
— — (sól potasowa) 540
kwas m-nitrobenzoesowy **274**
— p-nitrobenzoesowy **828**
— p-nitrocynamonowy **677**
— octowy 217, 433, 434, 448, 471, 472, 516, 744, 1043
— — oparzenia 179
— ortanilowy **310**
— pikrynowy 445
— pirogronowy **874**
— pirośluzowy **896**
— pirydynosulfonowy-3 **334**
— — sól amonowa 538
— R **326**
— β-rezorcylowy **400**
— salicylowy **398**, 443, 444, 451, 452, 453, 457, 589
— Schaeffera **325**
— siarkowy 203
— — oparzenia 179
— sulfaminowy **1050**
— sulfanilowy **309**
— — sól sodowa 581
— szczawiowy 436, 617, 931, 939
— tereftalowy 606, **822**, **823**, 824
— 2,3,4,5-tetrahydrotereftalowy **606**
— Tobiasa **321**
— p-tolilosulfinowy (sól sodowa) 718
— *β-[p-tolilosulfonylo]-propionowy* **677**
— 3,4,5-trójmetoksybenzoesowy **423**
— walerianowy **820**
— winowy 874
kwasy dwukarboksylowe, otrzymywanie przez dekarboksylację 870
— *dwutionowe*, otrzymywanie metodą Grignarda 786
— jednokarboksylowe nasycone, otrzymywanie przez dekarboksylację 869
— — *nienasycone*, otrzymywanie przez dekarboksylację 870
— karboksylowe, otrzymywanie metodą Grignarda 785
— *nienasycone*, otrzymywanie metodą Perkina 725
— sulfinowe, otrzymywanie metodą Grignarda 786
— sulfonowe, wydzielanie 303
— tionowe, otrzymywanie metodą Grignarda 786
— zatrucia 183

Lakton kwasu 2,4-dwuketopentanokarboksylowego 774
laktoza 934
Langmuira izoterma 62
— wzór 41
lejki 94
Lessinga pierścienie 167
Leuckarta reakcja 495
leukochinizaryna 952
leukozasada zieleni malachitowej 940
liczba kwasowa, oznaczanie 970
— zmydlanie tłuszczów 673
Liebiega chłodnica 148
literatura chemiczna, posługiwanie się 1052

Łaźnia piaskowa 102
— powietrzna 102
— wodna 101
łopatki 97

MacLeoda manometr 138
magnez wiórki 609, 787, 789, 791, 793, 795
malachitowa zieleń 939
Malaprade'a reakcja 810
maleinian glikolu 968
— — żywica 969
malonian etylu 440, 766
manometry próżniowe 137
Martiusa żółcień 932
2-merkapto-4-metylo-5-acetoksyetylotiazol 1004
metakrylan metylu 860, 963, 964
— — polimeryzacja 861
— — — perełkowa 963
— — — w oleju parafinowym 964
metoda Béchampa i Brinmeyra 599
— Bouveault-Blanca 594
— Bucherera 544
— Clemmensena 604
— Gabriela 520
— Kiżnera 605
— Konowałowa 252
— Rosenmunda 642
— Sabatiera i Senderensa 635
— Wolffa 605
o-metoksybenzonitryl 569
1-metoksy-4-bromobenzen 235
p-metyloacetofenon 822
1-metylo-2-amino-6-chlorobenzen 561, 620
2-metylobenzotiazol 929
metylobenzyloketon 499
2-metylobutanol-2 858
2-metylobuten-2 858
β-metylocynamonian etylu 903
metylodwufenylokarbinol 793
metyloetyloetylen 859
metyloetylofenylokarbinol 787
metyloetyloketon 283
metylofenyloketon 368, 370
β-metylo-β-hydroksy-β-fenylopropionian etylu 902, 903
2-metylonaftalen 339, 831
2-metylonaftochinon 831
metylo-β-naftyloketon 376
6-metylopironon 774
metylowanie amin aldehydem mrówkowym 482
— dwuazometanem 408
— siarczanem metylu 409
Meyerona wakuskop 138
mezytylu tlenek 738
Michaela reakcja 716
Michlera keton 945, 946
miedź wiórki 563
miedziowy pył 205, 570, 922
mieszadła 104
mieszanie 104
mieszaniny oziębiające 103
mirtenal 842, 844
mirtenol 842
mocznik 492, 674, 797, 911, 912, 913, 967, 984, 1050
mocznikowa żywica piankowa 967
mocznikowo-formaldehydowa żywica 967
Mohra waga 144
motopiryna 451, 452, 453
Mozera manometr 139
mrówczan amonowy 499
— etylu 431, 432
mydło 672

Naczynie Dewara 103
nadmanganian potasowy 474, 798, 819, 820, 821, 822, 976, 999
nadtlenek benzoilu 963, 964, 966
— wodoru 816
naftalen 240, 241, 263, 308, 376, 391, 1006
α-naftalenosulfonian butylu 967

α-naftalenosulfonian sodu 535
naftionian sodowy 583, 586
1,2-naftochinon 834
β-naftochinon **834**
α-naftol **950**
β-naftol 290, 322, 325, 395, 415, 416, 455, **535**, 544, 581
α-naftyloamina 320, **621**
β-naftyloamina **544**
nasadka azeotropowa **437**
Nekal 967
nerolina 378, 415
— nowa **416**
nikiel Raneya 640, **651**, 657
nikotynian miedzi 839
p-nitroacetanilid **276**, 678
p-nitroacetofenon **821**, 1003
nitroacetyloanizydyny **277**
m-nitroanilina **628**
p-nitroanilina 563, **570**, **678**, **706**
o-nitroanizol **419**, 615
α-nitroantrachinon 279
nitrobenzen **257**, 264, 313, 338, 613, 614, 622, 624, 880
— oczyszczanie i suszenie 190
m-nitrobenzenosulfonian potasowy 540
— sodowy 658
p-nitro-ω-bromoacetofenon **1003**
1,2-nitrochlorobenzen **271**
1,4-nitrochlorobenzen **271**, 668
o-nitroetylobenzen **262**
p-nitroetylobenzen **262**, 821
o-nitrofenol **268**
p-nitrofenol **268**, **668**
nitrometan **531**
nitromocznik **984**
— krystalizacja 985
α-nitronaftalen **263**, 267, 621
nitroniowy jon 254
o-nitrotoluen 233, **260**, 265, 617
p-nitrotoluen **260**, 265, 617, 828
nitrowanie 250
— azotanami alkalicznymi wobec stężonego kwasu siarkowego 255
— azotanami metali wobec bezwodnika octowego i kwasu octowego 255
— azotanami organicznymi 256
— czterotlenkiem azotu 256
— kwasem azotawym 256
— — azotowym 252
nitrowanie miejsce podstawienia w pierścieniu benzenowym 251
— mieszaniną nitrującą **254**
— nitroniowy jon 254
— substancji wrażliwych 251
— środki nitrujące 250
— wpływ mieszania 251
— — temperatury 250
— za pomocą kwasu azotowego lub kwasów azotowego i siarkowego oraz bezwodnika octowego lub kwasu octowego 255
— związków alifatycznych 252
— — aromatycznych 253
nitrowe związki nienasycone 725
p-nitrozofenol **284**, **626**
α-nitrozo-β-naftol **290**
nitrozowanie 281
— przegrupowanie Fischera-Heppa 282
nitryl kwasu akrylowego 698, 706, 717, 718, 719
— — β-bromopropionowego **698**
— — α-chloro-β-[p-nitrofenylo]-propionowego **706**, 866
— — glutarowego **1015**
— — p-nitrocynamonowego **677**, 866
nitryle nienasycone 725
notatki laboratoryjne 1057
nylon **971**

Octan γ-acetylo-γ-chloropropylowy **1005**
— — propylowy **1005**
— benzylu **463**
— butylu **1043**
— celulozy **448**
— etylu **433**, 744, 793
— — oczyszczanie i suszenie 189
— *glikolu* **462**, *670*
— izoamylu **434**
— p-krezylu **454**
— manganawy **1030**
— miedziowy 838
— β-naftylu 381, **455**
— potasowy bezwodny 462, 463
— *sodowy 866*, 921
— sodowy 866, 921
— — bezwodny **206**, 450, 463, 464, 478, 524, 740
oczyszczanie i suszenie rozpuszczalników 185

oczyszczanie substancji organicznych 113
odbieralniki 150
odczynnik Girarda (Schiffa) 1042
odwadnianie azeotropowe 82, 133
odrywanie chlorowca 847
— — od dwu- i czterochlorowcoalkanów 855
— chlorowcowodorów 847
— chlorowcowodoru (dwóch cząsteczek) od dwuchlorowcoalkanów 853
— chlorowcowodoru (dwóch cząsteczek) od dwuchlorowcocykloalkanów 853
— chlorowcowodoru (dwóch cząsteczek) od α,β-dwuchlorowcokwasów 853
— chlorowcowodoru od β-chlorowcokwasów 852
— — — dwuchlorowcoalkanów 851
— — — jednochlorowcoalkanów 852
— — — jedno- i dwuchlorowcokwasów 951
— wody 847
— — — od alkoholi 847
— — — amidów 851
— — — hydroksykwasów 851
— — katalityczne 850
— — środkami odwadniającymi 848
— — — soli amonowych 851
ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną 150
— sposoby ogrzewania 101
olej kokosowy 672
oleum 203, 304, 307, 313, 326, 329, 331, 334, 904, 950, 1006, 1050
oparzenia cieplne 178
— oczu 180
— środkami chemicznymi 179
opatrywanie ran 181
Oppenauera reakcja 818
oranż II 581, 616
— β-naftolowy 581, 616
orchidée 444
ortęć cynkowa 604
— glinowa 205
— sodowa 592, 606
ortomrówczan etylu 465
ośmioacetylosacharoza 450
ozon 812

P. A. B. 679
paraformaldehyd 391, 960
parafuksyna 936, 948
paraldehyd 961
— depolimeryzacja 962
pararozanilina 936
parowanie 29
— ciepło parowania 30
— krzywa parowania 36
pentanol-2 859
penten-2 858, 859
peritektyczny punkt 51
Perkina odbieralnik 171
— synteza 725
pięciochlorek fosforu 606, 824, 900
pięciofenyloacetofenon 713
pięciosiarczek fosforu 929
pięciotlenek fosforu 132, 860
piknometry 134
pikrynian p-aminobenzoesanu butylu 445
— butezyny 445
pinakolina 892
pinakolinowe przegrupowanie 888
α-pinen 842, 845
piperydyna 657
pirokatechina 916
pirydyna 246, 334, 348, 657
— oczyszczanie i suszenie 190
płuczki 107
podchloryn sodowy 222
podsiarczyn sodowy 589, 932, 951
poliadypinian glikolu 969
— — oznaczanie liczby kwasowej 970
poliamid 971
poliazeotropowe układy 81
polichlorek winylu 962
— — chlorowany 962
polimeryzacja i polikondensacja 954
— — sposoby 956
— perełkowa 957
— substancje emulgujące 958
— środki dyspergujące 958
— w bloku 957
— w emulsji 959
— w masie 956
— w rozpuszczalnikach 958
polistyren 966
— depolimeryzacja 966
polopiryna 451, 452, 453
pompy próżniowe 134
pożary 178
półka teoretyczna 72

prawo Daltona 33
— Henry'ego 58
— Konowałowa 36
— podziału trzeciego składnika 57
— Raoulta 33
prężność pary nasyconej, zależność od temperatury 30
— — wodnej, zależność od temperatury tabl. 158
prontosil rubrum 580
propionian sodowy 741
2-propionylo-6-metoksynaftalen 377
propionylonerolina 377
przegrupowanie benzydynowe 887
— Fischera-Heppa 282
— Friesa 363
— Hofmanna 883
— pinakolinowe 888
— retropinakolinowe 888
przegrzanie cieczy 32
— — środki zapobiegające 148
przyłączanie 684
— chlorowcowodorów 687
— chlorowców do wiązania acetylenowego 686
— — do wiązania podwójnego 684
— do grupy karbonylowej 694
— do układów nienasyconych zaktywowanych 691
— kwasów do wiązania podwójnego 690
— — organicznych do wiązania acetylenowego 691
— — podhalogenawych 688
— ozonu 689
— tlenu 689
— tlenu i wody jednoczesne 689
— wody do wiązania potrójnego 690
pumeks 1023, 1025
punkt azeotropowy 37
— eutektyczny 45, 46, 47, 50
— krytyczny 30
— peritektyczny 51
— potrójny 30
— rozpuszczania krytyczny 47

Raabego turbinka wodna 104
Raneya nikiel 640, 651, 657
Raoulta prawo 33
Raschiga pierścienie 167
Rayleigha równanie 69
reakcja Bucherera 544
— Cziczibabina 346
— Dielsa-Aldera 709
— Fischera-Heppa 282
— Fittiga-Tollensa 501
— Friedla-Craftsa (patrz również Friedla-Craftsa reakcja) 351
— Friesa 363
— Gabriela 520
— Gattermanna-Kocha 360
— Grignarda (patrz również Grignarda reakcja) 777
— haloformowa 215
— Hofmanna 883
— Jacobsena 303
— jodoformowa 215
— Kolbego (patrz również Kolbego reakcja) 397
— Leuckarta 495
— Malaprade'a 810
— Michaela 716
— Oppenauera 818
— Reeda 301
— Reimera-Tiemanna 393
— Sandmeyera 552
— Turskiego 341
— Ullmanna 900
— Wurtza 501
— wymiany chlorowca na grupę aminową działaniem NH_3 523
— — — na grupę aminową metodą Gabriela 520
— — grupy OH na chlorowiec w alkoholach 504
— — — — na chlorowiec w kwasach 508
reakcje aldolizacji (patrz również aldolizacja) 721
— dekarboksylacji (patrz również dekarboksylacja) 868
— dienowe (patrz również dienowe reakcje) 709
— przyłączania (patrz również przyłączanie) 684
— redukcji 592
— związków dwuazowych (patrz również związki dwuazowe) 546
redukcja 592
— chlorkiem cynawym 598

redukcja cyną 598
— cynkiem 601
— elektrolityczna 630
— hydrosiarczynem 603
— hydrosulfitem 603
— jodowodorem 603
— katalityczna wodorem 634
— — — katalizator Adkinsona 656
— — — — Allissona 656
— — — — Comte'a 656
— — — — cynkowo-chromowy 642
— — — — czerń palladowa 637
— — — — czerń platynowa 636
— — — — Fierz-Dawida 656
— — — — miedziowo-chromowy 641
— — — — nikiel Raneya 640
— — — — niklowy 635
— — — — pallad na siarczanie barowym 642
— — — — pallad na węglu aktywnym 643
— — — — platyna na węglu aktywnym 637
— — — metoda Rosenmunda 642
— — — — Sabatiera i Senderensa 636
— — — pod ciśnieniem 645
— — — — — autoklaw 645, 655
— — — — — — kalibrowanie 649
— — — — — — urządzenie do wstrząsania 648
— — — — — katalizator chromin miedziowy z tlenkiem barowym 653
— — — — — — nikiel Raneya 651
— — — — — — niklowy parafinowany 652
— — — — — — pallad na węglu aktywnym 654
— — — — katalizatory 656
— — — — wykonanie 650
redukcja metodą Bouveault-Blanca 594
— — Clemmensena 604
— ortęcią cynkową 604
— — sodową 592
— posiarczynem sodowym 603
— siarczanem żelazawym 599
— siarczkami amonowymi 602
— — sodowymi 602
— sodem i alkoholem 594
— żelazem 599
Reeda reakcja 301
reguła faz Gibbsa 27
— Troutona 32
reguły Aldera 710
Reimera-Tiemanna reakcja 393
rektyfikacja (patrz również destylacja) 39
retropinakolinowe przegrupowanie **888**
rezorcyna 400, 941, 967
Rosego stop 102
Rosenmunda metoda 642
rozdzielacze 94
rozpuszczalniki, bezpieczeństwo pracy podczas destylacji 176
— oczyszczanie i suszenie 185
— własności fizyczne tabl. 115, 149
rozpuszczalność, krzywa rozpuszczalności 44
rozpuszczanie, punkt krytyczny 47
roztwór nasycony 44
równanie **Freundlicha** 62
— Raygleigha 69
rubin Wiktoria 583

Sabatiera i Senderensa metoda 635
sacharoza 450, 933
sacharyna **998**
salicylan fenylu **457**
— izoamylu **444**
— metylu **443**
saligenina **909**
salol **457**
Sandmayera reakcja 552
sączenie 110
— pod ciśnieniem normalnym 111
— — — zmniejszonym 112
— składanie sączków 111
Schiffa odczynnik 1043
Schotta lejek 95
selen **838**
siarczan cynkowy 1028
— etylowy 424
— hydrazyny 1048
— hydroksyloaminy 342, 343
— metylowy 422, 423, 481
— miedziowy 561, 563, 565, 567, 569, 605
— — bezwodny **206**
— sodowy 131
— magnezowy 131
— wapniowy 131

siarczan żelazawy 1006
siarczek cynkowy **1029**
— fenylo-β-cyjanoetylowy **719**
— polietylenu **965**
— węgla 1005
— — oczyszczanie i suszenie 190
siarczyn amonowy 545
— sodowy kwaśny 563, 565, 569, 626, **681, 1046**
siarka 513, 628
siarkowodór **199,** 626
— zatrucia 182
Siwołobowa metoda 143
skaleczenia 181
skraplanie **29**
— krzywa skraplania 36
Skraupa synteza 878
— — katalizatory 879
— — środki utleniające 879
smalec **672**
sód 465, 467, 476, 503, 611, 744, 761, 762, 764, 765, 766, 770, 894, 1009
— molekularny 733
— środek suszący 132
sól ciężka **329,** 540
— — analiza 330
sól R 583
— srebrzysta **331,** 537, 541
— — analiza 333
sprzęganie związków dwuazowych **574**
— — — reguły określające miejsce sprzęgania 574
— — — wykonanie 577
Stedmana soczewki 168
stop babbit **655**
— Hoffera 655
— Rosego 102
— Wooda 102
stopień deflegmacji 40, 72, 164
— — nieskończony 74
— — skończony 75
— swobody 27
styren **865, 875, 966**
— polimeryzacja w masie **966**
sublimacja 54, 127
substancje pomocnicze 193
sukrol **911, 912, 913**
sulfanilamid 580
sulfanilan sodowy 581
sulfaguanidyna **1001**
sulfonowanie 292
— alifatycznych związków nasyconych 300
— — — nienasyconych 301
— naftalenu tabl. 297
— α-naftolu tabl. 299
— *β-naftolu* tabl. 299, 328
— α-naftyloaminy tabl. 298
— β-naftyloaminy tabl. 298
— produkty uboczne 302
— środki sulfonujące 292
— wpływ katalizatorów 293
— — temperatury 293
— wydzielanie wolnych kwasów sulfonowych 303
— związków aromatycznych 293
— — — wielopierścieniowych 296
— — heterocyklicznych 296
sulfony 302
sulfonylidy 303
suszenie cieczy 130
— działanie środków suszących 55
— gazów środki suszące tabl. 108
— stałych związków organicznych 128
— środki suszące *131*
— — — tabl. 133
— w suszarce 119
synteza Claisena 730
— Knoevenagla-Doebnera 728
— Perkina 725
— Skraupa (patrz również Skraupa synteza) 878
syntezy kontaktowe (patrz również kontaktowe syntezy) **1017**
szczawian adrenaliny 659
— etylu **436**
sześciometylenoczteroamina 961, 1003
sześciometylenodwuamina 971
szkło laboratoryjne 90
— — gatunki 90
— — mycie i suszenie 97
— rurki 100
szlify normalne tabl. 96

Środki suszące *131, 133*
— — działanie 55
— — gazów 108
— utleniające 797

Temperatura, pomiar 109
— topnienia, pomiar 140

temperatura wrzenia 31
— — , oznaczanie 143
— — — mikrometody 143
tereftalan metylu 606, **824**
termometry, sprawdzanie 110
2,3,4,5-tetrahydrotereftalan metylu **606**
tioacetanilid **930**
tioamid kwasu benzoesowego **923**
tiobenzamid **923**
tiofenol 719
tiokol **965**
tiomocznik **980**
tlenek etylenu 487, 765
tlenek magnezowy 485
— mezytylu **738**
— palladu 637
— platyny 636
— srebrowy 816, 844
— wapniowy 132
— węgla **198**
— — zatrucia 181
tlenki azotu, zatrucia 182
tlenochlorek fosforu 379, 457, 900, 903, **946**, 991
p-tolilo-β-cyjanoetylosulfon 677, **718**
toluen 223, 225, 228, 230, 260, 337, 681
p-toluenosulfonian metylu **459**
o-toluidyna 316, 976
m-toluidyna 559
p-toluidyna 474, 951
o- i p-toluidyna **617**
— — rozdzielanie 619
— — gęstość mieszaniny w zależności od składu tabl. 618
topnienie 42
— ciepło topnienia 42
— krzywa topnienia 43, 49
— pod rozpuszczalnikiem 48
tréfol **444**
Troutona reguła 32
trójbromek fosforu 863
trójchlorek benzowy **230**
trójchlorek fosforu 379, 461, 516
2-[trójchlorometylo]-propanol-2 **701**
trójetanoloamina **487**
1,3,5-trójfenylo-2,4-diazapentadien-1,4 **919**
trójfenylokarbinol **795**
trójmetyloetylen **858**
trójoctan hydroksyhydrochinonu **704**
turbinka wodna Raabego 104
Turskiego reakcja 341

Uranina **943**
urotropina 961
uszczelnienie rtęciowe 106
utlenianie 797
— bezwodnikiem kwasu chromowego 799
— bizmutanem sodu 811
— chloranami 804
— chromianem trzeciorzędowego butylu 815
— czterooctanem ołowiu 807
— czterotlenkiem osmu 817
— dwutlenkiem ołowiu 813
— — selenu **813**
— kwasem azotowym 801
— — Caro 804
— — jednonadftalowym 806
— — nadbenzoesowym 806
— — nadjodowym 810
— — nadoctowym 806
— mieszaniną chromową 799
— nadmanganianem potasowym 798
— nadsiarczanami 805
— nadtlenkiem wodoru 816
— ozonem 812
— podchlorynami 803
— reakcja Malaprade'a 810
— — Oppenauera 818
— środki utleniające 797
— tlenem atmosferycznym 811
— tlenkami azotu **803**
— tlenkiem srebrowym **816**

Van der Waalsa adsorbcja 60
Vigreux kolumna destylacyjna 165
Volmera pompa rtęciowa 136

Waga Mohra 144
wapno chlorowane 221
werbenol **845**
werbenon **845**
węglan aminoguanidyny 931
— guanidyny **907**
— miedziowy zasadowy **1025**
— potasowy bezwodny 132

węglowodory, otrzymywanie metodą Grignarda 781
Widmera kolumna destylacyjna 165
wielosiarczek sodowy 628
Wilkinsona i Ferryego przyrząd 640
wkraplacze 94
wodorotlenek barowy 275
— potasowy 132
— sodowy 132
wodór oczyszczanie i suszenie 200
— z butli 969, 971, 1023, 1032
Wolffa metoda 605
Wooda stop 102
współczynnik deflegmacji 40, 72, 74, 75, 164
— podziału trzeciego składnika 57
Wurtza reakcja 501
wymiana chlorowca na grupę aminową działaniem NH_3 523
— — na grupę aminową metodą Gabriela 520
— grupy OH na chlorowiec 504
— — — na chlorowiec w alkoholach 504
— — — na chlorowiec w kwasach 508
wysalanie substancji 55
wzór Clausiusa-Clapeyrona 31
— Langmuira 41

Younga kolumna destylacyjna 165

Zamknięcie rtęciowe 106
zasadami oparzenia 179
zasady żrące zatrucia 183
zatrucia 181
zieleń chinizarynowa G 951
zieleń malachitowa 939
— — leukozasada 940
zlewki 91
zranienia 181
związki dwuazowe reakcje z wydzieleniem azotu 551
— — sprzęganie 574

Żelazicyjanek potasowy 929
żelazo opiłki 313, 614, 617, 620
żółć wołowa 927
żółcień Martiusa 932
— naftolowa S 950
żywica fenolowa lana 974
— mocznikowa piankowa 967
— mocznikowo-formaldehydowa 967
— z p-ψ-amylofenolu 383
— z hydroksymetylomocznika 492
— z maleinianu glikolu 969

SKOROWIDZ PREPARATÓW WEDŁUG TYPÓW REAKCJI

Acylowanie amin 469
acetanilid 471
p-acetyloaminofenol 476
2-acetyloamino-4-nitrotoluen 977
acetylo-o-anizydyna 472
acetylosulfaguanidyna 1001
p-acetylotoluidyna 474
benzanilid 472
p-etoksyfenylomocznik 911, 912, 913
fenacetyna 475, 476
anilid kwasu m-nitrobenzenosulfonowego 478
Aldolizacja — reakcje oparte na aldolizacji 719
acetylooctan etylu 744
aldehyd cynamonowy 734
— krotonowy 1022
alkohol dwuacetonowy 738
benzylidenoacetofenon 736
dwubenzylidenoaceton 735
kwas benzylidenobarbiturowy 979
— cynamonowy 740
— kumaryno-3-karboksylowy 743
— p-metoksycynamonowy 742
— α-metylocynamonowy 741
Alkilowanie i acylowanie ketoenoli 746
acetonyloaceton 760
alkohol γ-acetylopropylowy 765
benzoiloaceton 762
1-cykloheksenylocyjanooctan metylu 770
cynamoiloaceton 763
dial 766
dwuallilomalonian etylu 767
5-etylo-5-[1-cykloheksenylo]-cyjanooctan metylu 770
fanodorm 769
kwas 5,5-dwuallilobarbiturowy 766

kwas 5-etylo-5-[1-cykloheksenylo]-barbiturowy 769

Alkilowanie i arylowanie amin 480
dwuetyloanilina 485
N-etanoloanilina 486
2-fenyloaminoetanol 486
hydroksymetylomocznik 492
glicyna 483
glikokol 483
jedno-, dwu- i trójetanoloamina 487
kwas aminooctowy 483
— N-fenyloantranilowy 493

Barwniki
kwas 2,4-dwunitro-1-hydroksynaftalenosulfonowy-7 950
zieleń chinizarynowa G 951
żółcień naftolowa S 950
barwniki auraminowe
auramina 944
barwniki azowe
amarant I 583
bordo krezotynowe BG 586
błękit bezpośredni G 588
chlorowodorek 4'-sulfamido-2,4-dwuaminoazobenzenu 580
granat bezpośredni BH 584
oranż II 581
— β-naftolowy 581
rubin Wiktoria 583
barwniki pochodne trójfenylometanu
błękit anilinowy 948
— atramentowy 948
— Wiktoria B 946
— wodny 948
fluoresceina 941
parafuksyna 936
pararozanilina 936
uranina 943
zieleń malachitowa 939
Bromowanie 210
ω-bromoacetofenon 980
p-bromoanizol 235
bromobenzen 231
3-bromocykloheksen 988
N-bromoimid kwasu bursztynowego 989
α-bromoizomaślan etylu 219
α-bromonaftalen 240, 241
3-bromopirydyna 246
czterobromofluoresceina 243
eozyna 242
1-metoksy-4-bromobenzen 235
p-nitro-ω-bromoacetofenon 1003
Bucherera metoda
kwas 2-aminonaftalenosulfonowy-1 321
2-naftyloamina 544

Chlorometylowanie 384
chlorek benzylu 387
— p-ksylilenu 388
α-chlorometylonaftalen 391
Chlorowanie 210
chlorek benzalu 228
— benzylu 223, 225
— benzylidenu 228
— benzylidynu 230
— o-chlorobenzylidenu 237
— 2,6-dwuchlorobenzylidenu 239
3-chlorobenzantron 244
α-chloroetylobenzen 226
chloroform 221
chlorofosforan dwubutylowy 249
— dwuetylowy 248
— dwuizobutylowy 249
— dwuizopropylowy 249
— dwupropylowy 249
4-chloro-2-nitrotoluen 233
6-chloro-2-nitrotoluen 233
N-dwuchloroamid kwasu benzenosulfonowego 995
fenylochloroform 230
kwas chlorooctowy 217
octan γ-acetylo-γ-chloropropylu 1005
trójchlorek benzowy 230
Cannizzaro reakcja
alkohol furfurylowy i kwas pirośluzowy 896
Chlorosulfonowanie
chlorek benzenosulfonylu 336, 994
— m-nitrobenzenosulfonylu 338
— o-toluenosulfonylu 337
— p-toluenosulfonylu 337
Claisena synteza 730
acetylooctan etylu 744
Cyjanoetylowanie 716
β-alanina 717
siarczek fenylo-β-cyjanoetylowy 719
p-tolilo-β-cyjanoetylosulfon 718
Cyklizacja
cyklizacja acetylooctanu 773

kwas dehydrooctowy 774
— izodehydrooctowy 775
cyklizacja — zamykanie pierścieni heterocyklicznych
2-amino-4-fenylotiazol 980
dial 766
fanodorm 769
2-guanylo-4-hydroksychinazolina 982
kwas 3-amino-1,2,4-triazolokarboksylowy-5 931
— 5,5-dwuallilobarbiturowy 766
— 5-etylo-5-[1-cykloheksenylo]-barbiturowy 769
— kumaryno-3-karboksylowy 743
2-merkapto-4-metylo-5-acetoksyetylotiazol 1004
2-metylobenzotiazol 929
cyklizacja, zamykanie pierścieni izocyklicznych
1,9-benzantron-10 921
Cziczibabina reakcja (bezpośrednie aminowanie pirydyny 346
2-aminopirydyna 347
2,6-dwuaminopirydyna 349

Dekarboksylacja 868
alkohol allilowy 872
dwubenzyloketon 877
2,6-dwumetylo-α-piron 776
kwas pirogronowy 874
styren 875
dekarboksylacja z jednoczesnym odwodnieniem
kwas acetonodwukarboksylowy 904
Dienowe reakcje 709
bezwodnik kwasu 4,5-dwumetylo-1,2,3,6-tetrahydroftalowego 712
2-[p-bromofenylo]-3,4,5,6-czterofenylopirydyna 714
pięciofenyloacetofenon 713

Estryfikacja 426
adypinian allilu 457
p-aminobenzoesan butylu 445
aspiryna 451, 452, 453
azotyn amylu 447
benzoesan etylu 442
— fenylu 458
α-bromoizomaślan etylu 220
bursztynian allilu 457
chlorooctan etylu 436
cyjanooctan etylu 438
— metylu 527
cytrynian allilu 457
dwuazotan celulozy 449
dwuoctan celulozy 448
fenylooctan etylu 466
fenyloortooctan etylu 467
fosforyn dwubutylowy 461
— dwuetylowy 461
— dwuizobutylowy 461
— dwuizopropylowy 461
— dwumetylowy 461
— dwupropylowy 461
ftalan allilu 456
jednooctan celulozy 448
kwas acetylosalicylowy 451, 452, 453
malonian etylu 440
— glikolu 968
motopiryna 451, 452, 453
mrówczan etylu 431, 432
octan γ-acetylopropylowy 1005
— benzylu 463
— butylu 1043
— etylu 433
— glikolu 462
— izoamylu 434
— p-krezylu 454
— β-naftylu 455
ortomrówczan etylu 465
ośmioacetylosacharoza 450
polopiryna 451, 452, 453
salicylan fenylu 457
— izoamylu 444
— metylu 443
salol 457
szczawian etylu 436
tereftalan metylu 824
2,3,4,5-tetrahydroteraftalan metylu 606
p-toluenosulfonian metylu 459
Eteryfikacja 406
anizol 422
bromelia 416
p-chlorofenetol 424
eter chlorometylowy 389
— etylowy 413
— — β-naftolu 416
— fenylowy 420
— metylowo-2-nitrofenylowy 419
— metylowy β-naftolu 415

fenacetyna 476
fenoksyaceton 418
kwas 3,4,5-trójmetoksybenzoesowy 423
nerolina 415
— nowa 416
o-nitroanizol 419
Friedla-Craftsa reakcja 351
acetofenon 368, 370
β-acetonafton 376
2-acetylonaftalen 376
p-ψ-amylofenol 382
benzofenon 370, 372
dwufenyloketon 370, 372
etylobenzen 367
fenylodwuchlorofosfina 379
kwas o-benzoilobenzoesowy 374
metylofenyloketon 368, 370
metylo-β-naftyloketon 376
2-propionylo-6-metoksynaftalen 377
propionylonerolina 377
Friesa przegrupowanie 363
1-acetylo-2-hydroksynaftalen 380

Gabriela metoda 520
benzyloamina 521
Grignarda reakcja 777
1,1-dwufenyloetylen 793
etylodwufenylokarbinol 789
kwas fenylooctowy 791
metylodwufenylokarbinol 793
metyloetylofenylokarbinol 787
trójfenylokarbinol 795

Hofmanna przegrupowanie
benzyloamina 987
chlorowodorek metyloaminy 883
kwas antranilowy 884
Hydroksymetylowanie
alkohol o- i p-hydroksybenzylowy 909
Hydroliza 660
aldehyd benzoesowy 681
— o-chlorobenzoesowy 237
— 2,6-dwuchlorobenzoesowy 239
alkohol benzylowy 666
p-aminobenzenosulfonyloguanidyna 1001
1-amino-2-metoksy-4-nitrobenzen 277
2-chloro-5-nitrofenol 680
chlorowodorek dwumetyloaminy 285
cyjanoguanidyna 906
2,4-dwunitrofenol 669
2,4-dwumetylohydroksychinazolina 983
2,6-dwumetylo-γ-piron 774
D-galaktoza z cukru mlekowego 934
glikol etylenowy 670
— ksylilenowy 667
hydroksyhydrochinon 704
kwas p-aminobenzoesowy 679
— 2-amino-4-nitrobenzoesowy 978
— fenylooctowy 675, 676
— glutarowy 1014
— lewulinowy z sacharozy 933
— β-metylocynamonowy 903
— p-nitrocynamonowy 677
— tereftalowy 824
— β-[p-tolilosulfonylo]-propionowy 677
6-metylopiron 774
mocznik 674
mydło 672
p-nitroanilina 678
p-nitrofenol 668
P. A. B. 679
sulfaguanidyna 1001

Jodowanie 215
jodoform 222

Knoevenagla-Doebnera synteza 727
kwas p-metoksycynamonowy 742
Kolbego reakcja 397
kwas 2,4-dwuhydroksybenzoesowy 400
— 2,5-dwuhydroksybenzoesowy 401
— gentyzynowy 401
— 5-hydroksypikolinowy 403
— β-rezorcylowy 400
— salicylowy 398
Kondensacja benzoinowa 733
benzoina 898
Kontaktowe syntezy 1017
aceton 1039
aldehyd izowalerianowy 1028
alkohol butylowy 1021
butanol-1 1021
cykloheksanon 1032
etylen 1035

Leuckarta reakcja 495
chlorowodorek trójmetyloaminy 496

dwumetylobenzyloamina 987
1-fenylo-2-aminopropan 499

Nitrowanie
aldehyd *m-nitrobenzoesowy* 274, 918
2-amino-5-nitroanizol 277
2-amino-4-nitrotoluen 976
1-chloro-2,4-dwunitrobenzen 272
1,5-dwunitroantrachinon 279
m-dwunitrobenzen 264
1,5-dwunitronaftanen 267
1,8-dwunitronaftalen 267
2,4-dwunitrotoluen 265
kwas m-nitrobenzoesowy 274
p-nitroacetanilid 276
nitroacetyloanizydyny izomeryczne 277
nitrobenzen 257
1,2-nitrochlorobenzen 271
1,4-nitrochlorobenzen 271
o-nitroetylobenzen 262
p-nitroetylobenzen 262
o-nitrofenol 268
p-nitrofenol 268
nitromocznik 984
α-*nitronaftalen* 263
o-nitrotoluen 260
p-nitrotoluen 260

Nitrozowanie 281
butandion-2,3 283
chlorowodorek p-nitrozodwumetyloaniliny 285
dwuacetyl 283
ω-izonitrozoacetofenon 288
p-nitrozofenol 284, 626
α-nitrozo-β-naftol 290

Odrywanie elementów wody, chlorowcowodorów oraz chlorowca 847
amylen 858
m-bromobenzonitryl 920
cykloheksen 861
1-cykloheksenylooctan etylu 992
etylen 856
kwas β-chlorocynamonowy 900
— fumarowy 863
metakrylan metylu 860
metylobuten-2 858
β-metylocynamonian etylu 903
nitryl kwasu p-nitrocynamonowego 866
penten-2 858
styren 865
tlenek *mezytylu* 739
trójmetyloetylen 858

Perkina synteza 725
kwas cynamonowy 740
— α-metylocynamonowy 741

Polimeryzacja i polikondensacja 954
fenolowa żywica lana 974
ftalan gliceryny 973
gliptal 973
metakrylan metylu polimeryzacja perełkowa 963
metakrylan metylu polimeryzacja w oleju parafinowym 964
mocznikowa żywica piankowa 967
mocznikowo-formaldehydowa żywica 967
nylon 971
paraformaldehyd 960
paraldehyd 961
poliadypinian glikolu 969
poliamid 971
polichlorek winylu chlorowany 962
polimaleinian glikolu 969
siarczek polietylenu 965
styrenu polimeryzacja w masie 966
tiokol 965

Przegrupowanie benzydynowe
benzydyna 887

Przegrupowanie pinakolinowe i retropinakolinowe 888
pinakolina 892

Przyłączanie
acetonochloroform 701
bromek etylenu 695
D,L-β-bromoizomaślan etylu 698
chloreton 701
chlorosulfonian etylu 699
nitryl kwasu β-bromopropionowego 698
— — α-chloro-β-[p-nitrofenylo]-*propionowego* 706
tiobenzamid 923
2-[trójchlorometylo]-propanol-2 701
trójoctan hydroksyhydrochinonu 704

Przyłączanie, tworzenie soli
annogen 994
azotan guanidyny 907
— mocznika 911, 984
chlorowodorek p-fenetydyny 914

eozyna (sól sodowa czterobromofluoresceiny) 243
jodek benzylotrójmetyloamoniowy 936
pikrynian p-aminobenzoesanu butylu 445
— butezyny 445
sól sodowa N-chloroamidu kwasu benzenosulfonowego 994
uranina (sól sodowa fluoresceiny) 943
węglan guanidyny 907

Reakcje związków dwuazowych z wydzieleniem azotu 551
benzonitryl 567
p-bromonitrobenzen 563
2-chloro-5-nitroanizol 565
m-chlorotoluen 559
2,6-dwuchlorotoluen 561
p-dwunitrobenzen 570
fenol 553
o-fluoroanizol 566
gwajakol 555
jodobenzen 557
o-metoksybenzonitryl 569
Redukcja 592
alkohol β-fenyloetylowy 611
p-aminodwumetyloanilina 623
p-aminofenol 626
anilina 613, 614
o-anizydyna 615
2,6-chlorotoluidyna 620
chlorowodorek 1-aminonaftolu-2 616
— fenylohydrazyny 571
2,4-dwuamino-1-hydroksynaftalen 932
eter metylowo-2-aminofenylowy 615
β-fenylohydroksyloamina 622
hydrat pinakonu 609
hydrazobenzen 624
hydrochinon 632
kwas 3-aminobenzenosulfonowy 313
— 5-amino-2-hydroksybenzoesowy 589
— 1-aminonaftalenotrójsulfonowy-3,6,8 1006
— hydroksycynamonowy 629
— Kocha 1006
— metanilowy 313
kwas 2,3,4,5-tetrahydroterefta lowy 606
1-metylo-2-amino-6-chlorobenzen 620
α-naftyloamina 620
m-nitroanilina 628
o-toluidyna 617
p-toluidyna 617
Redukcja katalityczna wodorem 634
ω-benzyloacetofenon 643
1,3-dwufenylopropanon-1 643
Redukcja katalityczna wodorem pod ciśnieniem 645
adrenalina 658
alkohol γ-fenylopropylowy 658
kwas 3-aminobenzenosulfonowy 658
— metanilowy 658
piperydyna 657
Reformackiego reakcja
1-[hydroksycykloheksylo]-octan etylu 991
kwas β-metylocynamonowy 902
Reimera-Tiemanna reakcja 393
aldehyd 2-hydroksynaftoesowy-1 394

Sandmeyera reakcja 552
benzonitryl 567
p-bromonitrobenzen 563
2-chloro-5-nitroanizol 565
2,6-dwuchlorotoluen 561
p-dwunitrobenzen 570
o-metoksybenzonitryl 569
Skraupa synteza 878
chinolina 880
Sprzęganie związków dwuazowych 574
amarant I 583
błękit bezpośredni G 588
bordo krezotynowe BG 586
chlorowodorek 4'-sulfamido-2,4-dwuaminoazobenzenu 580
granat bezpośredni BH 584
kwas 5-amino-2-hydroksybenzoesowy 589
oranż II 581
— β-naftolowy 581
prontosil rubrum 580
rubin Wiktoria 583
Sulfonowanie 292
dwufenylosulfon 305
kwas 2-aminobenzenosulfonowy 310
— 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowy 318
— 2-aminonaftalenosulfonowy-1 321
— 1-aminonaftalenotrójsulfonowy-3,6,8 1006
— antrachinonosulfonowy-1 329
— antrachinonosulfonowy-2 331

kwas benzenodwusulfonowy-1,3 307
— benzenosulfonowy 304
— G 326
— 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 326
— 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-6,8 326
— 2-hydroksynaftalenosulfonowy-1 322
— 2-hydroksynaftalenosulfonowy-6 325
— Kocha 1006
— 2-metylonaftalenosulfonowy-6 339
— β-naftalenosulfonowy 308
— naftionowy 320
— m-nitrobenzenosulfonowy 313
— ortanilowy 310
— pirydynosulfonowy-3 334
— R 326
— Schaefera 325
— sulfanilowy 309
— Tobiasa 321
sól ciężka 329
— srebrzysta 331

Tiszczenki reakcja
benzoesan benzylu 894
Turskiego reakcja (bezpośrednie aminowanie związków aromatycznych) 341
1-aminoantrachinon 343
2-aminoantrachinon 343
kwas 3-aminobenzenosulfonowy 342
— metanilowy 342

Ullmanna reakcja
2,2'-dwunitrodwufenyl 899
Utlenianie 797
aldehyd octowy 825
2-aminonaftochinonoimina-1,4 932
p-benzochinon 829
hydrat alloksanu 978
imid kwasu o-sulfobenzoesowego 998
izatyna 832
kwas acetyloaminobenzoesowy 474
— N-acetylo-4-nitroantranilowy 977
— adypinowy 836
— dehydrocholowy 840
— izomasłowy 818
— izowalerianowy 1027
— mirtenowy 844
— nikotynowy 838
kwas p-nitrobenzoesowy 828
— tereftalowy 822, 823
— walerianowy 820
2-metylonaftochinon 831
mirtenol 842
mirtenal 842
1,2-naftochinon 834
β-naftochinon 834
p-nitroacetofenon 821
sacharyna 998
werbenol 845
werbenon 845

Wurtza reakcja 501
dwubenzyl 503
dwufenyloetan 503

Wymiana
CO na CCl_2
kwas β-chlorocynamonowy 900
O na NH
imid kwasu ftalowego 885
O na S
tioacetanilid 930
OH na NH_2 metodą Bucherera 544
kwas 2-aminonafalenosulfonowy-1 321
2-naftyloamina 544
OH na X 504
bromek α-bromoizomasłowy 220
— etylu 510
chlorek acetylu 516
— cynamoilu 518
2-chloroetanol 513
chlorohydryna glikolu 513
1,3-dwubromopropan 1014
jodek izopropylu 515
— metylu 511
SO_3H na Cl
1-chloroantrachinon 543
SO_3H na NH_2
1-aminoantrachinon 540
2-aminoantrachinon 541
SO_3H na OH
m-aminofenol 534
fenol 533
3-hydroksypirydyna 538
kwas 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 1006
— H 1006
β-naftol 535

SO_3H na OH z jednoczesnym utlenieniem
alizaryna 537
X na CN
cyjanek benzylu 529
cyjanohydryna glikolu 525
kwas cyjanooctowy 527
nitryl kwasu glutarowego 1015
X na NH_2 działaniem NH_3
amid kwasu benzenosulfonowego 995
— — o-toluenosulfonowego 998
3-amino-5-bromopirydyna 523
chlorowodorek ω-amino-p-nitroacetofenonu 1003
X na NH_2 metodą Gabriela 520
benzyloamina 521
X na NO_2
nitrometan 531
X na OCOR
bezwodnik octowy 524
Wyodrębnianie z produktów naturalnych
ergosterol 924
furfurol 897
kwas cholowy 926
— dezoksycholowy 926

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

BARRON H.: **Nowoczesne kauczuki syntetyczne.** Tłum. z ang. Z. Matuszewski i Ł. Matuszewska. 1952, s. 478, zł 55.— (w oprawie)

Barwienie barwnikami bezpośrednimi. Chemia stosowana. Praca zbiorowa. 1952, s. 259, zł 68.—

BŁASZCZUK A.: **Automatyczna regulacja procesów chemicznych.** 1953, s. 80, zł 6.20

CHUDZYŃSKI S.: **Regenerat kauczuku.** 1953, s. 88, zł 5.80

CIBOROWSKI J.: **Inżynieria chemiczna.** Część 1. 1952, s. 253, zł 38.50 (w oprawie). Część 2. 1953, s. 233, zł 27.— (w oprawie). Część 3. 1953, s. 368, zł 45.— (w oprawie)

CZERPIŃSKI T., DROŻDŻEWSKI A., JĘDRZEJEWSKA H.: **Zasady techniki laboratoryjnej.** 1952, s. 236; zł 24.50

DOBROWOLSKI A.: **Chemia i technologia laków i pigmentów.** 1953, s. 328, zł 31.—

DOŁGOW B. N.: **Kataliza w chemii organicznej.** Tłum. z ros. zespół. 1953, s. 532, zł 43.70 (w oprawie)

DRINBERG A. J.: **Technologia substancji błonotwórczych. Żywice naturalne i syntetyczne. Pokosty, lakiery i farby.** Tłum. z ros. W. Gajewski i E. Górecki. 1953, s. 604, zł 64.20 (w oprawie)

Elastomery i plastomery. Praca zbiorowa pod red. R. Houwinka. Tłum. z ang. zespół. Tom I. — **Podstawy teoretyczne.** 1953, s. 476, zł 47.— (w oprawie). Tom II. — **Chemia i technologia.** 1953, s. 530, zł 52.— (w oprawie). Tom III. — **Badanie i analiza oraz własności w układzie tabelarycznym.** 1953, s. 155, zł 22.— (w oprawie)

HOLLEMAN A., RICHTER F.: **Chemia organiczna.** Tłum. z niem. W. Polaczkowa. Tom I. — 1952, s. 276, zł 35.—. Tom II. — 1952, s. 355, zł 33.—

KARRER P.: **Chemia organiczna.** Tłum. z niem. zespół. Tom I. Część 1. 1951, s. 207, zł 20.—. Część 2—4. 1953, s. 299, zł 24.50

Kataliza i katalizatory. Praca zbiorowa. 1952, s. 373, zł 59.—

KÜSTER F.: **Logarytmiczne tablice analityczne.** Tłum. z niem. Z. Jarnuszkiewicz i W. Riedl. 1952, s. 255, zł 34.—

LANDAU S.: **Zarys technologii gliceryny.** 1952, s. 147, zł 16.—

MACIEREWICZ Z.: **Reakcje chemiczne związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań.** 1951, s. 126, zł 30.—

RAJKOWSKI S.: **Preparaty galonowe.** 1953, s. 68, zł 4.80

ŚWIĘTOSŁAWSKI W.: **Fizykochemia węgli kamiennych i procesu koksowania.** 1953, s. 231, zł 27.— (w oprawie)

TURSKI J. S.: **Barwniki kadziowe. Indygo i indygoidy.** 1953, s. 384, zł 56.50 (w oprawie)

TURSKI J. S., WIĘCŁAWEK B.: **Barwniki roślinne i zwierzęce. Chemia stosowana.** 1952, s. 398, zł 107.— (w oprawie)

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych